

Rui Filipe dos Reis Marmont Lobo

**DISSOCIAÇÃO DIRECTA E ESTATÍSTICA DE IÕES
NEGATIVOS POR COLISÃO ÁTOMO-MOLÉCULA**

Dissertação apresentada para obtenção do Grau de Doutor em Física, na especialidade de Física Atómica e Molecular pela Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia.

LISBOA
1991

-nº de arquivo
-copyright

" Vivemos no Mundo, quando o amamos"

Rabindranath Tagore

" Quanto mais sabemos tanto mais duvidamos
..... Não basta saber, é preciso aplicar; não basta querer,
é preciso fazer."

Goethe

À minha filha Sara Cristina

A meus pais

SUPERVISOR:

Prof. Doutor Augusto Manuel Celorico Moutinho
Prof. Cat. do Departamento de Física da Faculdade
de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova
de Lisboa.

Orientador da Linha 2 (Interações Atómicas e
Moleculares - Feixes Moleculares) do Centro de
Física Molecular das Universidades de Lisboa
(Instituto Nacional de Investigação Científica).

Agradecimentos

Desejo expressar em primeiro lugar um franco agradecimento ao Prof. Doutor Augusto Manuel Celorico Moutinho o gosto que me transmitiu pela física experimental, pelos seus conselhos no que respeita à persistência e honestidade científicas e ainda pelo que me proporcionou no campo das relações com vários grupos de investigação internacionais.

Agradeço ao Doutor Klaus Lacmann toda a colaboração científica que me dispensou e a franca hospitalidade com que me recebeu em Berlim.

Um muito obrigado vai para o Dr. Reinhardt Seedorf pela sua forma excepcional de organização do laboratório e também pelo sistema de controle automático de vácuo que concebeu e que eu tive oportunidade de testar pela primeira vez e usar nas minhas experiências em Berlim.

Desejo também manifestar um agradecimento muito caloroso ao Prof. Joop Los pela sua enorme capacidade de crítica científica transmitindo-me de forma exemplar a melhor maneira de "separar o trigo do joio" e ainda pelo trabalho teórico que efectuámos em conjunto.

Ao Prof. M. A. D. Fluendy desejo agradecer o seu interesse manifestado através de troca de impressões acerca do trabalho em curso e também a hospitalidade com que me recebeu em Edimburgo.

Para os colegas da Linha 2 do Centro de Física Molecular e do Dep. de Física da FCT (UNL) bem como para o pessoal dos SAID-I (INIC)

que de alguma maneira mostraram interesse em colaborar comigo vai também um especial obrigado.

À Prof. M. J. Calhorda desejo agradecer a colaboração prestada ao dispôr de um programa de utilização do método EHMO.

Por último, mas não em último gostaria de agradecer a todas as Instituições que de uma forma ou de outra contribuíram para este trabalho de investigação: Fundação Callouste Gulbenkian, Hahn-Meitner-Institut, INIC, DAAD, INVOTAN, e FCT (UNL).

Sumário

Usando a técnica de feixes moleculares, foi estudado o processo de transferência de electrão em colisões binárias entre átomos alcalinos e vários alvos moleculares neutros. A energia de colisão usada no laboratório variou entre 10 eV e 1 KeV, por forma a permitir o estudo do processo de colisão nos seus vários regimes dinâmicos e canais inelásticos envolvidos.

Com estes objectivos, é descrita a obtenção experimental de percentagens iónicas em função da energia de colisão, secções eficazes totais de formação de iões negativos e positivos bem como a obtenção de espectros de perdas de energia e de secções eficazes diferenciais com selecção da perda de energia.

Os resultados experimentais obtidos foram interpretados à luz de modelos teóricos, tendo-se obtido informação acerca da dinâmica de dissociação dos iões negativos poliatómicos formados na colisão.

Foram obtidas as soluções analíticas exactas que descrevem o movimento nuclear clássico de um sistema tipo diatómico num estado vibrónico final, representado por um potencial de Morse após ter ocorrido uma transição electrónica. Usando estas soluções, obtiveram-se expressões analíticas correspondentes às secções eficazes de formação de pares de iões átomo-molécula. Em certos casos, essas soluções permitem analisar os tempos envolvidos na extensão da ligação do ião negativo, em comparação com o tempo de auto-libertação electrónica e com o tempo de colisão.

Particular ênfase experimental foi dada a alvos moleculares em que o ião pai tem um tempo de vida suficientemente longo para ser

observado e para que haja rearranjo intramolecular antes de ocorrer a dissociação. A partir dos espectros de tempo de voo obteve-se informação acerca dos tempos de relaxação e da energia cinética libertada (KER) na dissociação. Em alguns alvos aromáticos, chega a haver mesmo tempo para que a energia se distribua de forma a resultar numa dissociação de tipo estatístico.

Mostrou-se que no caso de colisões de átomos de potássio com nitrometano, o electrão de valência do alcalino é promovido a três estados diferentes do ião pai negativo, sendo maioritária, por dissociação dos dois estados π^* a formação de O^- quer por via directa quer por prévio rearranjo interno do ião pai. Por outro lado, a transição desse electrão para um estado σ^* conduz predominantemente à formação de NO_2^- e a electrões livres, estes últimos produzidos por auto-libertação a partir do ião transiente $CH_3NO_2^-$.

Parece também razoável concluir a partir dos diversos alvos moleculares estudados, que para moléculas possuindo um carácter electrónico deslocalizado, existe sempre um segundo LUMO π^* envolvido na transição electrónica.

No que diz respeito à ionização molecular positiva, mostrou-se claramente que algumas percentagens relativas das espécies formadas na colisão são substancialmente diferentes das que se formam por um mecanismo de ionização directa e que a energias de colisão da ordem de algumas centenas de eV, a ionização positiva compete eficazmente com a ionização negativa.

Summary

The electron transfer process in binary collisions between alkali atoms and several neutral molecular targets, was studied using the molecular beam technique. The collision energy used in the laboratory ranged from 10 eV up to 1 KeV, allowing to study the collision process in their several dynamical regimes and inelastic channels involved. For these purposes, experimental measurements of the ionic yields as a function of the collision energy, total cross sections corresponding to the formation of negative and positive ions, energy loss spectra and differential cross sections with energy loss selection, were performed.

The experimental results were analysed using theoretical models, and information about the dynamics of dissociation of the polyatomic negative ions formed in the collision was achieved.

The exact analytical solutions which describe the classical nuclear motion of a diatomic type system in a vibronic final state represented by a Morse potential after an electronic transition take place were obtained. Using these solutions, some analytical expressions corresponding to the total cross sections of ion-pair formation in atom-molecule collisions, were deduced. Those solutions, in some cases, can give insight into the timing of the bondstretching in comparison with the autodetachment and collision times.

A special experimental remark was given to those molecular targets in which the parent ion has a long enough lifetime to be observed and there is intramolecular rearrangement before the dissociation have occurred. From time-of-flight spectra it was possible to get information on the relaxation times and kinetic energy release

(KER) in the dissociation. In some aromatic targets there is even time enough to occur scrambling of energy resulting in a statistical dissociation.

It was shown that in the case of collisions of potassium atoms with nitromethane, the valence electron of the alkali atom is promoted to three different states of the parent negative ion, and the dissociation of the two π^* states leads to dominant formation of O^- , either by direct dissociation or by previous internal rearrangement of the parent ion. Besides, the transition of the electron to a σ^* state leads predominantly to the formation of NO_2^- and free electrons, these ones produced by autodetachment of the transient $CH_3NO_2^-$ ion.

It seems reasonable to conclude from the several targets studied that for molecules exhibiting electronic delocalization, there is always a next LUMO π^* involved in the electronic transition.

In which concerns positive molecular ionization it was clearly shown that ionic yields of the species formed in the collision are quite different from those formed by direct ionization and at collision energies of the order of few hundreds of eV, the positive ionization competes efficiently with negative ionization.

Simbologia e Notações

- a - alcance do potencial de interacção
- a_{12} - constante empírica pré-exponencial do termo de acoplamento H_{12}
- A - energia de transição do electrão para um átomo vizinho numa cadeia linear
- A_0 - área da fenda do forno
- A_f - área útil do filamento de troca de carga
- α - ângulo de orientação molecular
- α_0 - ângulo de aceitação ou divergência em relação ao raio médio
- b - parâmetro de impacto
- b_{12} - constante empírica exponencial do termo de acoplamento H_{12}
- b_{ef} - parâmetro de impacto efectivo
- β - parâmetro exponencial de Morse do ião negativo
- β_n - parâmetro exponencial de Morse do molécula neutra
- C_f - taxa de coincidências fortuitas
- C_m - taxa de coincidências medidas
- C_v - taxa de coincidências verdadeiras
- χ - ângulo de desvio no laboratório
- χ_{nm} - funções de onda do movimento relativo dos núcleos
- d - distância do ionizador à fonte de troca de carga
- D - energia de dissociação do modo vibracional em estudo no ião negativo
- D_n - energia de dissociação do modo vibracional em estudo na molécula neutra
- δ_{nm} - símbolo de Kroenecker
- δ_{rc} - dimensão linear da região de transição

e - carga elementar
 E - energia total
 E'_1 - energia do projectil após a colisão
 E'_2 - energia do alvo após a colisão
 $E^\#$ - energia interna em excesso
 E_{CM} - energia de colisão no referencial do centro de massa
 E_L - energia do feixe projectil
 E_0 - $= E_{CM}/f_2$; energia do electrão no caso de não haver transição para átomos vizinhos da cadeia
 $E_{m\acute{a}x}$ - energia de colisão correspondente ao máximo da secção eficaz total
 E_{rev} - energia de activação da reacção inversa
 EA - electroafinidade
 EA_{ad} - electroafinidade adiabática
 EA_d - electroafinidade correspondente ao limite dissociativo
 EA_f - electroafinidade adiabática do fragmento negativo
 EA_R - electroafinidade reactiva
 EA_v - electroafinidade vertical
 $EHMO$ - método de Hückel estendido
 ΔE - endoergicidade; perda de energia
 $\Delta E/E$ - resolução energética em que E é a energia cinética analisada pelo selector de energia
 ε - eficiência de detecção dos iões
 ε_0 - constante dielétrica do vácuo
 f - fracção de iões dissociados
 f_1 - fracção mássica do projectil
 f_2 - fracção mássica do alvo

$f\omega$ - factor de correcção do filamento de troca de carga
 f_t - constante canal-tempo do espectrómetro
 $f(\alpha)$ - função periódica do ângulo α
 $f(\theta)$ - amplitude de dispersão
 F - largura das fendas do selector electrostático
 F_{11} - força correspondente ao potencial iónico
 F_{22} - força correspondente ao potencial covalente
 F_M - força inicial sentida no oscilador Morse do ião negativo
 $F_i (v_R/v^*)$ - funções universais ($i=1,2,3,4,5$)
 FAC - factor de calibração do selector de energia
 $FACOF$ - "offset" do analisador de energia
 $FWHM$ - largura a meia altura
 ϕ - ângulo entre o plano de colisão e o detector
 ϕ_n - funções de onda electrónicas
 $G\gamma$ - distribuição Gaussiana de desvio-padrão γ
 $\gamma - = f_1/f_2$
 h - constante de Planck; altura do volume de colisão
 $h - = h/2\pi$
 h_{ij} - elementos da matriz de Hückel
 H - hamiltoneano total
 H_{el} - hamiltoneano electrónico
 H_{nm} - termos de acoplamento dos estados electrónicos
 $HOMO$ - orbital molecular ocupado de energia mais elevada
 ΔH_f - calor de formação
 η_1 - fracção de I_f ionizada no filamento
 η_2 - fracção de iões produzidos que contribuem para a corrente I_+
 I - primeiro potencial de ionização

I_f - número de átomos alcalinos que saem através da fenda do forno por unidade de tempo
 I_0 - intensidade do feixe neutro alcalino
 I_+ - intensidade do feixe iónico alcalino que entra no forno
 J - densidade de corrente iónica
 k - constante de proporcionalidade entre a energia do feixe projectil e a tensão aplicada ao ionizador
 k_n - módulo do vector de onda
 KER - energia cinética libertada
 $KERD$ - distribuição de energia cinética libertada
 l - espessura da região de colisão
 L - comprimento da região onde se dá a troca de carga
 $LUMO$ - orbital molecular não ocupado de energia mais baixa
 Λ_{nm} - termos de acoplamento dos movimentos electrónico e nuclear
 m - massa das partículas
 μ - massa reduzida do sistema em colisão
 μ_M - massa reduzida do oscilador Morse
 n - densidade do vapor alcalino no forno
 n_m - valor de n para o qual I_0 é máximo
 v - função conhecida da desfasagem
 ω - frequência do oscilador Morse
 Ω - ângulo sólido no sistema de laboratório
 p - probabilidade de transição não-adiabática de Landau-Zener
 p_1 - probabilidade de transição não-adiabática de Landau-Zener ao primeiro cruzamento
 p_2 - probabilidade de transição não-adiabática de Landau-Zener ao segundo cruzamento

$P(b)$ - função de probabilidade de formação de pares de iões
 $P(EA)$ - distribuição de electroafinidades
 Ψ - função de onda total
 Q - secção eficaz total
 θ - ângulo de dispersão no referencial c.m.
 θ_L - ângulo de laboratório em análise nas medidas experimentais
 $\theta_{mín}$ - ângulo de dispersão correspondente a $\tau_{mín}$
 Θ - função de deflexão clássica
 r - separação entre os parceiros de colisão
 r_e - raio externo do selector electrostático
 r_i - raio interno do selector electrostático
 r_0 - raio médio do selector electrostático ; ponto de retorno clássico
 r_c - distância de cruzamento entre os potenciais iónico e covalente
 r_{c1} - distância de cruzamento na aproximação
 r_{c2} - distância de cruzamento no afastamento
 R - modo vibracional interno que conduz à dissociação do ião negativo
 R_e - distância internuclear de equilíbrio no ião negativo
 R_{en} - distância internuclear de equilíbrio na molécula neutra
 R_0 - valor de R em $t=0$
 s - distância percorrida pelo ião na região de extracção
 S - fluxo de iões alcalinos após a colisão no ângulo sólido Ω
 $SLUMO$ - segundo orbital não ocupado de energia mais baixa
 t - tempo
 t_{col} - tempo de colisão
 t_{inf} - tempo a que se dá a inflexão em $R(t)$
 T - operador energia cinética
 TOF - tempo de voo

τ - constante de tempo

τ_{CM} - ângulo reduzido ($= E_{CM}\theta$)

v - velocidade relativa dos parceiros de colisão; velocidade dos iões no espectrómetro TOF

v - velocidade média dos átomos alcalinos no forno

$v_{\text{máx}}$ - velocidade relativa correspondente ao máximo da secção eficaz total

v_R - velocidade radial

v^* - velocidade reduzida

$v_{cr} - (= v^* \sqrt{2})$

$V(r)$ - potencial central intermolecular

V_a - tensão aplicada ao ionizador da fonte de troca de carga

V_c - volume de colisão

$V_0 - (= V(x_0))$

ΔV - diferença de potencial entre os eléctrodos exterior e interior do selector de energia

$x - (= R - R_e)$

$x_0 - (= R_0 - R_e)$

ξ - diferença entre as funções de trabalho do metal ionizador e do metal alcalino

W - distância máxima do feixe alcalino à sua linha média; velocidade antes da colisão, no referencial c.m.

W' - velocidade após a colisão, no referencial c.m.

Índice de Matérias

	página
Agradecimentos	i
Sumário	iii
Summary	v
Simbologia e Notações	vii
Prefácio	xxiv
cap.1 - Transferência de Electrão em Colisões Átomo-Molécula	1
1.1- Introdução	1
1.2- Colisão Átomo-Átomo	8
1.3- Colisões com Alvos Moleculares	20
1.3.1- A Dinâmica de Colisão	20
1.3.2- Simulação de Secções Eficazes com Alvos de Comportamento Tipo Diatómico	25
1.3.3- Secções Eficazes Totais	32
1.4- Dissociação Induzida por Colisão de Transferência de Electrão em Alvos Poliatômicos	39
1.4.1- Tipos de Dissociação	39
1.4.2- Distribuição de Energia Intramolecular	43
1.4.3- Dissociação com Alvos Moleculares Orientados	51
cap.2 - Estudo do Movimento Vibracional no Ião Molecular Negativo e sua Influência nas Secções Eficazes de Formação de Pares de Iões	55
2.1-Introdução	55
2.2- Modelo	58
2.3- Discussão	62
2.4- Secções Eficazes de Formação de Pares de Iões	73
2.5- Conclusões	78

cap.3 - Técnicas Experimentais	79
3.1- Montagens Experimentais	79
3.1.1- Produção do Feixe Alcalino Projectil e do Feixe Molecular Alvo	81
3.1.2- Sistemas de Detecção e Aquisição de Dados	89
3.1.3- Sistemas de Alto-Vácuo	99
3.2- Características dos Feixes e dos Sistemas de Detecção	111
3.2.1- Feixe Primário e Secundário	111
3.2.2- Sistemas de Detecção	119
3.3- Tipos de Medidas Efectuadas em Espectroscopia Colisional	134
3.3.1- Secções Eficazes Diferenciais	134
3.3.2- Secções Eficazes Totais e Dissociação Induzida por Colisão	143
cap.4 - Excitação do Grupo Nitro no Nitrometano por Transferência de Electrão	150
4.1- Introdução	150
4.2- Medidas Experimentais	155
4.3- Discussão	164
4.4- Conclusões	179
cap.5 - Dissociação de Iões Negativos de Alguns Benzenos Substituídos	182
5.1- Introdução	182
5.2- Resultados Experimentais	189
5.3- Discussão	201
5.4- Conclusões	217

cap.6 - Excitação Electrónica e Ionização Positiva em Colisões de Transferência de Electrão	219
6.1- Introdução	219
6.2- Resultados Experimentais	227
6.3- Discussão e Conclusões	250
Apêndice I: Expressões Úteis para o Cálculo dos Ângulos de Dispersão em Espectroscopia Colisional	265
Bibliografia	269

Índice de Figuras

	página
Fig. 1.1 - Secções eficazes totais de $K + CH_3I$.	5
Fig. 1.2 - Trajectórias envolvidas na colisão.	14
Fig. 1.3 - Secções eficazes diferenciais de $Na + I$.	16
Fig. 1.4 - Dependência de r , de R e de r_{c2} com o tempo	24
Fig. 1.5 - Secções eficazes diferenciais em $K + I_2$.	26
Fig. 1.6 - Funções analíticas universais para o cálculo de secções eficazes totais.	35
Fig. 1.7 - Curvas de potencial ilustrativas da energia cinética libertada em colisões de formação de pares de iões.	41
Fig. 2.1 - Função $R(t)$ e curva de Morse para o O_2^- para uma transição ocorrendo em $R = R_{en}$.	64
Fig. 2.2 - Função $R(t)$ e curva de Morse para o I_2^- para uma transição ocorrendo em $R = R_{en}$.	66
Fig. 2.3 - Função $R(t)$ e curva de Morse para $(CCl_3-Cl)^-$ para uma transição ocorrendo em $R = R_{en}$.	68
Fig. 2.4 - Função $R(t)$ e curva de Morse para o O_2^- para uma transição em que se verifica $V_0 = D$.	70
Fig. 2.5 - Representação de t_{inf} versus V_0/D .	71
Fig. 2.6 - Representação esquemática do tempo de colisão.	76
Fig. 3.1 - Fotografia do aparelho de feixes moleculares FM1 do CFMUL.	79
Fig. 3.2 - Esquema do aparelho de feixes moleculares do HMI.	82

Fig. 3.3 - Esquema do aparelho de feixes moleculares FM1 do CFMUL.	83
Fig. 3.4 - Esquema eléctrico da alimentação e polarização do filamento da fonte de troca de carga.	84
Fig. 3.5 - Corrente do feixe projectil medida com o detector de Langmuir-Taylor e corrente obtida no "tira-iões" em função da tensão no ionizador.	91
Fig. 3.6 - Corrente eléctrica medida no detector Langmuir - Taylor em função da corrente de aquecimento do seu filamento.	92
Fig. 3.7 - Intensidade dos feixes neutro e iónico em função da temperatura do forno.	94
Fig. 3.8 - Distâncias e tensões típicas usadas no espectrómetro de tempo de voo.	96
Fig. 3.9 - Sistema de Alto-Vácuo do aparelho do HMI (Berlim).	100
Fig. 3.10 - Sistema de Alto-Vácuo do aparelho do CFMUL (Lisboa).	103
Fig. 3.11 - Esquema das diversas fases de bombeamento da bomba criogénica.	106
Fig. 3.12 - Esquema em corte da bomba criogénica.	107
Fig. 3.13 - Componentes anexos à montagem da crio-bomba.	109
Fig. 3.14 - Fotografia da montagem da bomba criogénica.	110
Fig. 3.15 - Curvas de pressão de vapor de alguns líquidos usados como moléculas alvo nas medidas experimentais.	112
Fig. 3.16 - Intensidade do feixe primário em função da corrente do filamento da fonte de troca de carga.	114

Fig. 3.17 - Esquema eléctrico do selector electrostático de energia	121
Fig. 3.18 - Perfil de energia do feixe iónico primário obtido à energia de laboratório de 300 eV.	126
Fig. 3.19 - FWHM do perfil de energia do feixe iónico primário em função da sua energia de aceleração.	130
Fig. 3.20 - Representação esquemática da libertação de energia cinética que ocorre na dissociação do ião molecular (KER).	148
Fig. 4.1 - Espectros de perdas de energia obtidos na direcção principal para os iões K^+ formados na colisão $K + CH_3NO_2$.	157
Fig. 4.2 - Secções eficazes diferenciais polares dos iões K^+ resultantes da colisão $K + CH_3NO_2$, obtidas às energias c.m. de 30, 59 e 93 eV, para dois valores fixos da perda de energia.	159
Fig. 4.3 - Secções eficazes diferenciais polares de K^+ resultantes da colisão $K + CH_3NO_2$, obtidas às energias c.m. de 119 e 183 eV, para dois valores fixos da perda de energia.	161
Fig. 4.4 - Secções eficazes totais para os três iões negativos formados na colisão $K + CH_3NO_2$.	162
Fig. 4.5 - Espectro TOF típico dos iões negativos obtidos na colisão $K + CH_3NO_2$.	163
Fig. 4.6 - Razão de intensidades entre as duas contribuições do pico O^- obtidas nos espectros TOF na colisão $K + CH_3NO_2$, em função da energia de colisão.	163
Fig. 4.7 - Curvas de energia potencial do tipo Morse e perfis de perdas de energia estimadas para o ião $CH_3NO_2^-$.	172

Fig. 4.8 - Fragmento do espectro TOF obtido na colisão K + CH ₃ NO ₂ , correspondente à dupla estrutura do ião O ⁻ .	178
Fig. 5.1 - Espectros TOF típicos obtidos na colisão K + flúor-iodo- -benzenos nas três configurações possíveis: orto, meta e para.	191
Fig. 5.2 - Percentagens relativas dos iões negativos formados em colisões K + orto-flúor-iodo-benzeno, em função da energia de colisão.	193
Fig. 5.3 - Percentagens relativas dos iões negativos formados em colisões K + meta-flúor-iodo-benzeno, em função da energia de colisão.	194
Fig. 5.4 - Percentagens relativas dos iões negativos formados em colisões K + para-flúor-iodo-benzeno, em função da energia de colisão.	195
Fig. 5.5 - Estimativa das percentagens relativas dos iões negativos formados na colisão K + orto-cloro-iodo- benzeno, em função da energia de colisão.	197
Fig. 5.6 - Estimativa das percentagens relativas dos iões negativos formados na colisão K + meta-cloro-iodo- benzeno, em função da energia de colisão.	197
Fig. 5.7 - Espectros de perdas de energia na direcção principal obtidos na colisão K + nitrobenzeno.	199
Fig. 5.8 - Distribuição angular dos iões K ⁺ formados na colisão K + nitrobenzeno, à energia de colisão de 60 eV e à perda de energia de 6.5 eV.	199

Fig. 5.9 - Distribuição angular dos iões K^+ formados na colisão $K +$ nitrobenzeno, à energia de colisão de 90 eV e à perda de energia de 6.5 eV.	200
Fig.5.10 - Curva de calibração do espectrómetro de tempo de voo obtida em colisões de potássio com CF_3I e com CH_3NO_2 , e pontos experimentais obtidos em colisões de potássio com orto-flúor-iodo-benzeno.	202
Fig.5.11 - Níveis de energia calculados pelo método EHMO para o benzeno e para os três isómeros de flúor-iodo-benzeno	205
Fig.5.12 - Curvas de densidade de carga para o LUMO e SLUMO de cada um dos três isómeros de flúor-iodo-benzeno.	207
Fig. 6.1 - Espectros de perdas de energia obtidos na direcção principal para a colisão $K + CH_3I$.	228
Fig. 6.2 - Espectros de perdas de energia obtidos na direcção principal para a colisão $K + CF_3I$.	230
Fig. 6.3 - Espectros de perdas de energia obtidos na direcção principal para a colisão $K + CCl_4$.	232
Fig. 6.4 - Espectros de perdas de energia obtidos na direcção principal para a colisão $K + N_2$.	234
Fig. 6.5 - Distribuições angulares dos iões K^+ obtidos a várias energias e a diferentes valores da perda de energia na colisão $K + CH_3I$.	236
Fig. 6.6 - Distribuições angulares dos iões K^+ obtidos a várias energias e a diferentes valores da perda de energia na colisão $K + CF_3I$.	238

- Fig. 6.7 - Distribuições angulares dos iões K^+ obtidos à energia c.m. de 480 eV e a dois valores da perda de energia, na colisão $K + CCl_4$. 239
- Fig. 6.8 - Perfis angulares dos iões K^+ obtidos à energia c.m. de 210 eV e a vários valores da perda de energia, na colisão $K + N_2$. 239
- Fig. 6.9 - Espectros de perda de energia obtidos na direcção principal e fora dela para a colisão $K + CF_3I$, à energia c.m. de 425 eV. 240
- Fig. 6.10 - Espectros de perda de energia obtidos na direcção principal e fora dela para a colisão $K + CCl_4$, à energia c.m. de 480 eV. 240
- Fig. 6.11 - Espectros de perda de energia obtidos na direcção principal e fora dela para a colisão $K + N_2$, à energia c.m. de 210 eV. 241
- Fig. 6.12 - Espectros TOF correspondentes à formação de iões negativos na colisão $K + CF_3I$. 241
- Fig. 6.13 - Espectro TOF de produção de espécies negativas resultantes da colisão $K + CCl_4$ à energia c.m. de 8 eV. 242
- Fig. 6.14 - Espectro TOF de produção de espécies positivas resultantes da colisão $K + CCl_4$. 242
- Fig. 6.15 - Secções eficazes parciais totais das espécies positivas resultantes da colisão $K + CCl_4$. 243
- Fig. 6.16 - Espectro TOF de produção de espécies positivas resultantes da colisão $K + CH_3NO_2$. 243
- Fig. 6.17 - Percentagens relativas e secções eficazes totais de formação de iões negativos na colisão $K + CF_3I$. 244
- Fig. 6.18 - Secções eficazes parciais totais de formação de iões

positivos na colisão $K + CF_3I$.	245
Fig. 6.19- Secções eficazes totais de produção de iões negativos e positivos na colisão $K + CH_3I$.	246
Fig. 6.20 - Secções eficazes totais de produção de iões negativos e positivos na colisão $K + CF_3I$.	247
Fig. 6. 21 - Secções eficazes totais de produção de iões negativos e positivos na colisão $K + CCl_4$.	248
Fig. 6.22 - Secções eficazes totais de produção de iões negativos e positivos na colisão $K + CH_3NO_2$.	248
Fig. 6.23 - Secções eficazes totais de produção de iões negativos e positivos na colisão $K + Br_2$.	249
Fig. 6.24 - Curvas de Morse estimadas para a molécula CF_3I e do respectivo ião negativo correspondentes à coordenada C-I.	249
Fig. 6.25 - Diagrama de níveis de energia para a formação de iões negativos e positivos de CCl_4 .	257
Fig. 6.26 - Esboço de curvas de potencial para o CCl_4 , conhecidos os valores assintóticos de alguns canais iónicos.	259
Fig. 6.27- Curvas de potencial estimadas para a molécula N_2 e do respectivo ião negativo no estado fundamental.	262

Índice de Tabelas

	página
Tabela 4.1 - Lista de parâmetros moleculares extraídos da literatura ou estimados neste trabalho, referentes à molécula de nitrometano	178-a

Prefácio

Esta dissertação surge integrada na sequência das experiências realizadas nos últimos vinte anos sobre transferência de electrão em colisões entre átomos alcalinos e moléculas. Os estudos teóricos e experimentais têm incidido maioritariamente em colisões átomo alcalino-átomo halogéneo e átomo alcalino-moléculas halogéneas diatómicas. No entanto, nos últimos dez anos têm-se efectuado estudos em colisões entre átomos alcalinos e moléculas poliatómicas contendo átomos halogéneos da mesma espécie. Alguns trabalhos experimentais têm sido publicados apresentando interpretações teóricas baseadas na analogia que se pode estabelecer com o caso diatómico. No que diz respeito a colisões que envolvem alvos poliatómicos contendo diferentes átomos halogéneos ou mesmo moléculas que não contêm átomos halogéneos, a informação disponível é muito escassa. Por outro lado, para as moléculas estudadas, os resultados experimentais existentes têm-se debruçado sobre as espécies negativas formadas após a colisão, não sendo praticamente conhecida qualquer informação acerca dos iões positivos que igualmente se devem formar, a energias de colisão elevadas.

Os trabalhos apresentados nesta tese procuram preencher esta dupla lacuna enquadrando-se na perspectiva da obtenção de vários tipos de medidas experimentais com vista por um lado, a obter informação acerca de sistemas poliatómicos com maior complexidade e, por outro lado, a usar uma gama vasta de energias de colisão por forma a estudar a competitividade com a formação de iões positivos.

O desenvolvimento dos trabalhos experimentais efectuou-se em quatro etapas diferenciadas com duração temporal distinta. As duas primeiras etapas decorreram no Hahn-Meitner-Institut em Berlim Ocidental durante um período de cerca de oito meses, no ano de 1986. Nos cinco meses iniciais a actividade desenvolvida foi predominantemente de carácter técnico-experimental, consistindo na montagem de todo o equipamento electrónico com excepção do sistema de aquisição de dados, teste de um sistema de vácuo completamente automático (desenvolvido por R. Seedorf no grupo do Dr. K. Lacmann), montagem da fonte de troca de carga, da fonte efusiva multicapilar com sistema de aquecimento interno e do selector electrostático, bem como o alinhamento dos feixes. Nos três últimos meses, obtiveram-se resultados experimentais em colisões de átomos de potássio com vários alvos moleculares. As duas etapas finais referem-se a medidas efectuadas no aparelho FM1 da Linha 2 do CFMUL (INIC) durante um período que se estendeu de 1987 a 1990. O ano de 1987 foi basicamente preenchido com alterações e novas montagens incorporadas no aparelho, bem como afinações, limpeza, alinhamentos e teste dos seus principais componentes. A última etapa correspondeu a vários períodos de altos e baixos, em que o autor obteve resultados experimentais intercalando com várias avarias nos diversos componentes do aparelho, tornando-se em alguns casos necessária a substituição e montagem de novo equipamento. Importa referir que o autor desenvolveu todo o trabalho experimental no acelerador molecular FM1 sem qualquer apoio técnico em permanência, situação que decorreu da saída em 1986 do último técnico do INIC dedicado ao aparelho.

O desenvolvimento do trabalho teórico subjacente a esta tese decorreu ao longo das quatro etapas referidas e para o qual

contribuiu a formação adquirida pelo autor no domínio da Física de Colisões, durante o período de preparação do seu trabalho de síntese no âmbito da Prova de Capacidade Científica, intitulado "Física de Colisões Aplicada à Formação de Pares de Iões", a qual foi apresentada em 1985 na Universidade Nova de Lisboa.

Nesta tese, a sequência de capítulos apresentada não obedeceu à cronologia do estudo dos diferentes assuntos, mas antes a uma ordem de abordagem que se afigurou mais lógica.

Os capítulos 1 e 2 desta dissertação são basicamente de índole teórica. O capítulo 1 constitui uma abordagem actualizada do trabalho desenvolvido nos últimos anos no domínio da formação de pares de iões. O capítulo 2 constitui trabalho teórico desenvolvido no campo da vibração molecular do anião progenitor. No capítulo 3 são descritos ambos os aceleradores moleculares bem como as técnicas experimentais utilizadas, dando-se especial ênfase às inovações experimentais introduzidas. Nos capítulos 4, 5, e 6 são apresentados e interpretados os resultados experimentais obtidos em colisões de potássio com diferentes sistemas moleculares. No capítulo 4 estuda-se sobretudo a excitação electrónica do grupo nitro enquanto que no seguinte são estudados sistemas aromáticos possuindo dois átomos halogéneos de tipo diferente. No capítulo 6 é estudada a transferência de electrão com diversos alvos moleculares realçando a excitação vibrónica do ião molecular negativo e competitividade com a formação de iões positivos.

Esta dissertação assume um cariz marcadamente experimental dado o vasto leque de tipos de medidas experimentais envolvido, o elevado número de sistemas moleculares estudados e ainda a considerável gama de energias de colisão usadas. É, no entanto, de referir que são também aqui apresentados vários

desenvolvimentos teóricos originais, como é o caso da obtenção de soluções analíticas para o movimento vibracional clássico após a transição electrónica e para secções eficazes de formação de pares de iões.

Do ponto de vista de interpretação de resultados experimentais, é de salientar a observação pela primeira vez em formação de pares de iões, de energia cinética libertada (KER) na dissociação e de isomerização do ião pai negativo, bem como a comparação entre secções eficazes de formação de iões moleculares negativos e positivos.

Em relação aos alvos moleculares escolhidos, certamente que foram o nitrometano e as moléculas aromáticas que revelaram situações de maior interesse físico. O nitrometano possui um grupo nitro que pode ser excitado vibronicamente ocorrendo a transição para três orbitais distintas. Por outro lado, os aromáticos duplamente substituídos revelaram um comportamento estatístico na dissociação bem como efeitos estereoespecíficos.

Com esta dissertação ficou demonstrada a possibilidade de se usar a espectrometria de tempo de voo em combinação com as colisões átomo-molécula, para se obterem estimativas dos tempos de dissociação e de relaxação intramolecular a partir da forma e desvio temporal dos picos obtidos (espectroscopia translacional).

1 - Transferência de Electrão em Colisões Átomo-Molécula

1.1. - Introdução

Durante uma colisão entre dois sistemas atômicos ou moleculares, um electrão de um desses parceiros da colisão pode ser excitado devido à perturbação causada pelo potencial de interacção e pelo movimento relativo que provoca alterações na estrutura electrónica à medida que a colisão se efectua. Inicialmente pensou-se que o primeiro processo era o dominante. Essa teoria foi desenvolvida por Massey ¹ e previa que o máximo da secção eficaz de excitação ocorreria a energias superiores a 1 KeV. A energia correspondente a esse máximo em eV, era estimada pelo chamado critério adiabático de Massey ¹ segundo o qual

$$a \Delta E(r=\infty) = h v_{\text{máx}} \quad (1.1)$$

e, portanto, em unidades atômicas

$$E_{\text{máx}} = 36 [\Delta E(r=\infty)]^2 \mu a^2 \quad (1.2)$$

em que h é a constante de Planck, $v_{\text{máx}}$ a velocidade relativa correspondente ao máximo, a o alcance da interacção, μ a massa reduzida do sistema em colisão e $\Delta E(r=\infty)$ a endoergicidade do processo a uma separação internuclear infinita.

Sabe-se hoje que os processos de excitação e transferência electrónica são também importantes a energias bem inferiores às previstas pelo critério de Massey. Tal é possível nos casos em que existe possibilidade de cruzamentos entre curvas de potencial diabáticas, como é o caso dos cruzamentos de Landau-Zener ^{2,3}.

Ficou então demonstrada a possibilidade de violação do carácter adiabático no comportamento de átomos e moléculas em colisão.

A transferência de electrão é um processo elementar que ocorre em várias situações como por exemplo nas descargas em gases, reacções químicas, plasmas, lasers gasosos, deterioração do ozono pelos halogenetos de carbono, troca de carga em superfícies, toxicidade dos halogenetos de carbono em relação a certos enzimas que actuam como dadores de electrão, etc...

A possibilidade de efectuar experimentalmente transferência de electrão em colisões binárias entre sistemas neutros tornou-se realidade com o rápido desenvolvimento e aperfeiçoamento das técnicas de feixes moleculares. Em contraste com as técnicas macroscópicas de equilíbrio ou não-equilíbrio (ex: propriedades de transporte), os feixes moleculares permitem explorar a dinâmica da colisão usando técnicas apropriadas de detecção angular, energética e mássica. Permite a obtenção de informação directa sem necessidade de recorrer a teorias que estabeleçam relações entre propriedades microscópicas e macroscópicas. Os feixes moleculares têm dado origem ao desenvolvimento de várias técnicas associadas⁴, desde que Stern, Knauer e Datz os introduziram entre os anos 20-50, com o fim de aplicarem o método de dispersão de Rutherford aos sistemas atómicos e moleculares, podendo efectuar-se uma selecção do estado dos projecteis antes da colisão, bem como uma análise do estados dos produtos da colisão.

Para se estudarem colisões de transferência de um só electrão entre sistemas neutros no estado fundamental, a utilização de um feixe de átomos alcalinos é essencial para que exista um dador de

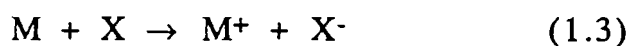
electrão com um único electrão de valência, cuja representação espectroscópica é ($2S_{1/2}$). Deu-se pois início à denominada "época alcalina" que fundamentalmente se tem vindo a desenvolver em quatro vertentes:

- estudos de colisões elásticas, numa vasta gama energética de colisão, que permitem obter informação acerca dos potenciais intermoleculares sem ambiguidade ⁵.

- análise de colisões reactivas às quais, em geral, ocorrem a energias de colisão muito baixas e que por conseguinte interactua fortemente com a área da química-física ⁶. Essa análise experimental foi efectuada conjuntamente com o chamado modelo do "electrão arpoador" ^{7,8} e veio a culminar em 1986 com a atribuição do Prémio Nobel da Química ⁹. Esse modelo veio mostrar pela primeira vez que uma reacção química pode ter lugar sem haver contacto entre as nuvens electrónicas dos reagentes, pois a distância a que salta o electrão é superior à soma dos raios de Van der Waals dos reagentes.

- estudo de colisões inelásticas não reactivas em que os produtos resultantes da colisão são produtos neutros ¹⁰.

- análise das colisões com formação de pares de iões que ocorrem numa vasta gama de energias hipertérmicas e que se baseia na detecção das espécies iónicas formadas no processo



em que M é o átomo alcalino e X é o átomo ou molécula, estando ambos os parceiros da colisão, inicialmente no estado fundamental, como já foi referido ^{11,12,13}. Esta técnica só se tornou possível com

a produção de feixes moleculares na região dos eV e com dispersão energética adequada ⁴.

A formação de pares de iões é um processo elementar cuja secção eficaz está intimamente relacionada com o comportamento da secção eficaz reactiva. De facto, o crescimento da primeira faz-se à custa do decréscimo da segunda, quando se aumenta a energia de colisão. Tal facto, foi bem evidenciado experimentalmente nas colisões de potássio com Br₂ ^{14,15} e com CH₃I ^{16,17,18,19} como se observa na Fig.1.1 ²⁰.

Usando um modelo de salto de trajectórias entre duas superfícies de potencial (TSH), Evers ²¹ conseguiu reproduzir satisfatoriamente os resultados experimentais em K+Br₂ recorrendo a modelos de potencial apropriados. Na verdade, na perspectiva do modelo do "electrão arpoador", acima de uma certa energia de colisão, a força de atracção de Coulombiana entre os átomos alcalino e halogéneo é vencida, resultando na formação de um par de iões de carga oposta. De facto, nos processos reactivos em que se estabelece uma ligação iónica, a formação de pares de iões corresponde à sua fase inicial e quando a transferência de energia de translacção em energia interna do produto da reacção é suficiente para conduzir à sua dissociação, a reacção como que se vai extinguindo. Sempre que a afinidade electrónica da molécula seja superior à afinidade correspondente à dissociação, a formação de pares de iões tem, no entanto, o seu limiar de aparecimento a energias inferiores, dando nesse caso origem ao ião pai negativo.

Estudos de transferência de electrão em colisões átomo-molécula assistidas por laser, efectuados na última década, surgem

como uma via promissora para aumentar a secção eficaz de ionização ^{22,23}.

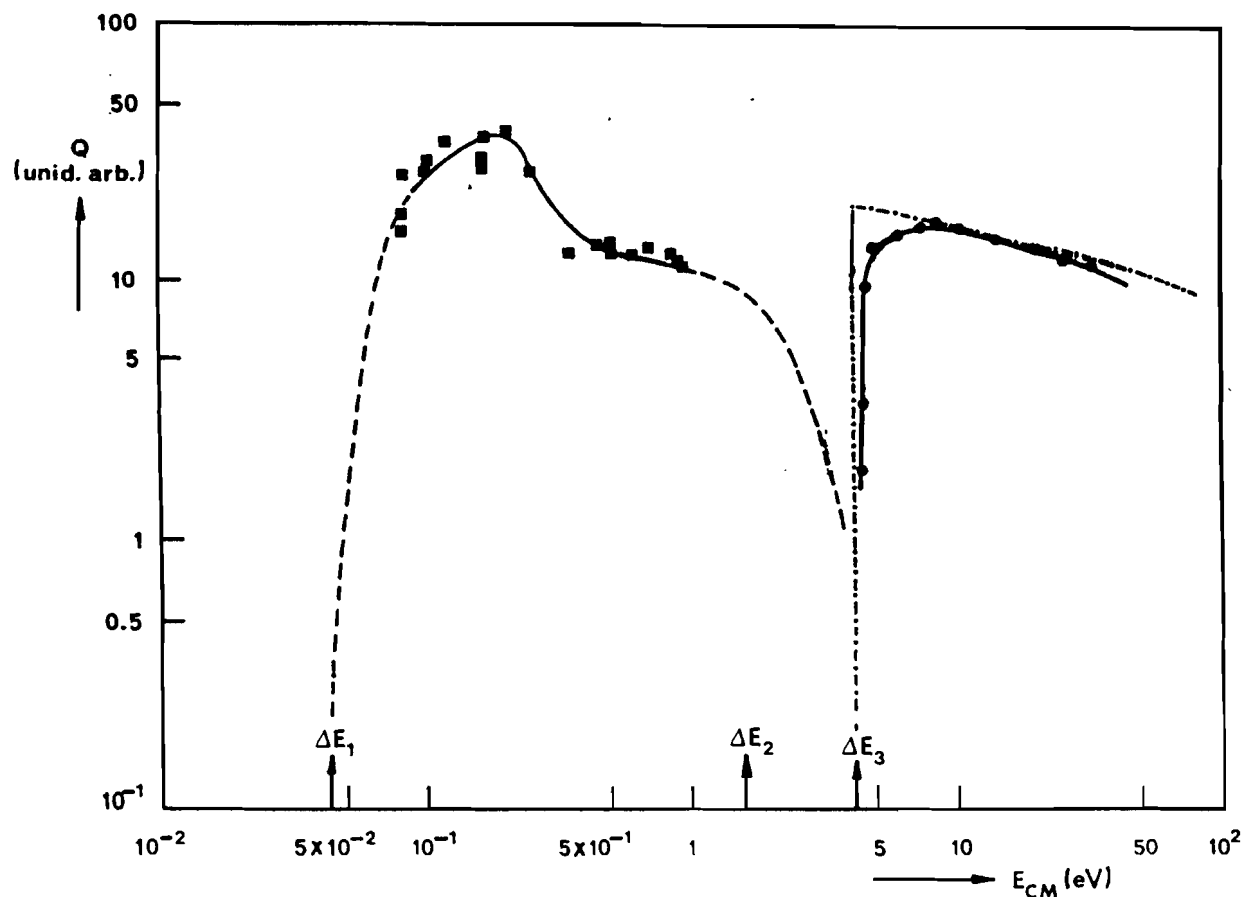


Fig.1.1

Secções eficazes totais para o sistema $K + CH_3I$ em função da energia de colisão, —●— canal reactivo $KI + CH_3$, —○— canal de formação de pares de iões $K^+ + I^- + CH_3$, ---- secção eficaz reactiva extrapolada e - . - . - previsão teórica da formação de pares de iões ¹⁸. ΔE_1 representa a estimativa do limiar da reacção química ¹⁹, $\Delta E_2 = 1.6$ eV corresponde ao limiar do estado excitado $K^*(4p) + CH_3I$ e ΔE_3 ao limiar de formação de pares de iões ¹⁷.

No caso de colisões com moléculas poliatómicas, a formação de pares de iões tem ainda a vantagem sobre qualquer outra técnica, de permitir estudar a deposição e redistribuição de energia no ião negativo pelos seus vários graus de liberdade, após ter ocorrido a transferência de energia de translacção para energia interna através do salto do electrão. A possibilidade de produzir aniões numa larga gama de energia potencial incluindo regiões não acessíveis em colisões electrão-molécula torna esta técnica como a única na prossecução destes objectivos.

A partir da estrutura das secções eficazes diferenciais é também possível ter acesso a muita informação acerca da dinâmica da colisão, nomeadamente através dos ângulos arco-íris covalente e iónico ^{10,13,24}.

A técnica de formação de pares de iões apresenta vantagens sobre outras técnicas que têm sido usadas para estudar o comportamento de iões negativos, como por exemplo a captura electrónica. Tal facto, traduz-se na possibilidade de estimar o raio de cruzamento e o termo de acoplamento de potencial adiabático e sobretudo na possibilidade de acesso a estados excitados dos iões moleculares negativos, sendo ainda possível estimar valores das electroafinidades vertical e adiabática, energia de dissociação, distância internuclear de equilíbrio e frequência de vibração dos iões moleculares negativos.

O estudo da formação de pares de iões permite também compreender o processo de colisão inverso (neutralização ²⁵) e no caso de colisões átomo alcalino-molécula halogénea, tem também

servido de base para o estudo de processos em que ela é competitiva com a ionização Penning, como no caso de colisões entre átomos de gases raros metaestáveis e moléculas halogéneas ^{26,27}.

A formação de pares de iões constitui um passo intermédio para outros canais de saída, como no caso da excitação do átomo alcalino (processo inverso da extinção de radiação quando se parte do estado excitado, e que esteve na base da interpretação das experiências de Polanyi com chamas de sódio ⁷) e ainda, nos casos de processos de reneutralização ¹⁰.

1.2.- Colisão Átomo-Átomo

A compreensão da colisão átomo-átomo é essencial para estudar o mecanismo e os parâmetros determinantes na formação de pares de iões. Várias podem ser as perspectivas de abordagem de uma colisão em que estão envolvidos dois núcleos e duas nuvens electrónicas.

Num cenário exclusivamente quântico, e sendo o movimento relativo dos dois núcleos mais lento do que o movimento electrónico em cada um dos átomos (colisão lenta), pode considerar-se que é fraco o acoplamento entre o movimento electrónico e o movimento nuclear. A colisão introduzirá modificações lentas no potencial sentido pelos electrões, sendo então possível deduzir o estado dinâmico dos electrões utilizando as funções próprias dos núcleos fixos sem modificar os números quânticos. Portanto, neste tipo de aproximação adiabática, é possível separar as funções de onda do movimento relativo dos núcleos, χ_n , das funções de onda electrónicas ¹:

$$\Psi(r,\rho) = \sum_n \chi_n(r) \phi_n(r,\rho) \quad (1.4)$$

onde r e ρ são, respectivamente, as coordenadas espaciais do movimento relativo e as coordenadas internas correspondentes ao movimento electrónico. A resolução da equação de Schrödinger estacionária

$$H \Psi(r,\rho) = E \Psi(r,\rho) \quad (1.5)$$

para um hamiltoneano $H = T + H_{el}$, onde T é o operador energia cinética nuclear e H_{el} o hamiltoneano electrónico, gera um sistema de equações acopladas ²⁸

$$(T + H_{mm} + \Lambda_{mm} - E) \chi_m = - \sum_{n \neq m} (H_{nm} + \Lambda_{nm}) \chi_n \quad (1.6)$$

onde $H_{nm} = \langle \phi_n | H_{el} | \phi_m \rangle$ são os termos de acoplamento dos estados electrónicos e $\Lambda_{nm} = \langle \phi_m | T | \phi_n \rangle - (h^2/2\mu) \langle \phi_m | \nabla_r | \phi_n \rangle$ ∇_r são os termos de acoplamento dos movimentos electrónico e nuclear e μ é a massa reduzida dos parceiros de colisão.

Escolhendo as funções de base $\{ \phi_n \}$ de forma que seja $\Lambda_{nm} \ll 1$ em toda a gama de r e que representem as funções dos estados electrónicos do sistema em colisão (representação diabática), então os elementos não diagonais do hamiltoneano H_{nm} , serão a causa de transições não adiabáticas. Por outro lado, a função de onda translaccional χ_{nm} para o canal de saída m , correspondente a um canal de entrada n , é calculada assymptoticamente para um potencial central $V(r)$, através de ²⁹:

$$\chi_{nm}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \exp(ik_n z_n) \delta_{nm} + f_{nm}(\theta) \exp(ik_m r)/r \quad (1.7)$$

com $\delta_{nm} = 0$ para $n \neq m$ (canais inelásticos) e $\delta_{nm} = 1$ para $n=m$ (canais elásticos) e $k_n^2 = 2\mu E_{CM}/h^2$; $f(\theta)$ é a amplitude de dispersão e θ é o ângulo de dispersão; E_{CM} é a energia de colisão no referencial do centro de massa.

Considerando apenas dois estados internos não perturbados (estados diabáticos) para a base $\{ \phi_n \}$ representando um estado iónico e um estado covalente, o número de equações acopladas ficará reduzido a dois (aproximação a dois estados) ³⁰. Expandindo as funções $\chi(r)$ em ondas parciais, é possível obter as amplitudes de dispersão e consequentemente as secções eficazes em função dos números quânticos de momento angular e dos elementos da matriz de dispersão, os quais são uma função das fases quânticas ²⁸.

Johnson, Faist e Levine resolveram a matriz de dispersão para os dois estados referidos, no sistema Na + I, pelo método JWKB e usando um modelo de potencial central de tipo Rittner ³¹. A secção eficaz diferencial polar obtida por aqueles autores mostra oscilações muito rápidas, cuja média é uma curva com três máximos distintos ³¹.

Numa aproximação semiclássica que considera apenas números quânticos de momento angular elevados e ângulos de dispersão superiores ou iguais a $h/(\mu vb)$ (v é a velocidade relativa dos parceiros da colisão, b o parâmetro de impacto e μ a massa reduzida do sistema), o cálculo das amplitudes de dispersão pode reduzir-se apenas às zonas em que as fases são estacionárias (aproximação das fases estacionárias). Mostra-se, então, que usando a aproximação JWKB para calcular as desfasagens quânticas, estas últimas podem obter-se a partir da função de deflexão clássica ²⁸ a qual é calculada por ³²

$$\Theta = \pi - 2b \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{V(r)}{E_{CM}}}} \quad (1.8)$$

sendo r_0 o ponto de retorno clássico e E_{CM} a energia de colisão no referencial do centro de massa, a qual é expressa por

$$E_{CM} = \frac{1}{2} \mu v^2 \quad (1.9)$$

A função de deflexão é positiva numa zona atractiva do potencial (correspondente a grandes parâmetros de impacto) e negativa numa zona repulsiva (correspondente a pequenos parâmetros de impacto), sendo o seu módulo o ângulo de desvio θ . Portanto, com este método semiclássico, as amplitudes de dispersão

$f_i(\theta)$ correspondentes às diversas fases estacionárias podem ser calculadas recorrendo à expressão da secção eficaz diferencial clássica, $\sigma(\theta)$, para o processo com probabilidade de formação de pares de iões $P(b)$ ²⁴:

$$\sigma(\theta) = \left| \sum_i f_i(\theta) \right|^2 = \sum_i (b_i/\sin \theta) P_{bi} \left| db_i/d\theta \right| \quad (1.10)$$

com

$$f_i(\theta) = \sigma_i^{1/2} e^{i\omega_i} \quad (1.11)$$

sendo ω_i uma função conhecida da desfasagem. A secção eficaz diferencial semiclassical assim obtida vai, por conseguinte, manifestar oscilações devidas à interferência da dispersão proveniente dos diferentes potenciais que se manifestam no interior do pseudo-cruzamento. Estas oscilações são designadas por oscilações de Stueckelberg ³³.

A um certo valor de b o desvio angular é nulo (ângulo glória) e para maiores valores do parâmetro de impacto atinge-se uma situação que corresponde ao ângulo máximo de desvio atractivo e que é devido ao facto de todas as forças envolvidas diminuírem com a distância. Esse ângulo é designado por arco-íris atendendo à semelhança da dispersão da luz solar nas gotas de água da atmosfera.

Quando um único potencial descreve totalmente a interacção, a função de deflexão é única. É o caso das interacções elásticas. Nas colisões de formação de pares de iões existem, no mínimo, dois potenciais envolvidos.

Tratando o movimento electrónico pelo método das perturbações dependentes do tempo, é possível obter a

possibilidade de transição não- adiabática entre as curvas de potencial diabáticas covalente e iónica, assumindo um modelo linear de Landau-Zener ^{2,3} para a variação do termo de acoplamento adiabático H_{12} na região de transição, a qual tem uma dimensão linear δr_c . Nesta região, a componente radial da velocidade relativa (velocidade radial) é constante (ou seja, a trajectória é rectilínea) e igual para os dois estados electrónicos a

$$v_R(r_c) = v (1 - b^2/r_c^2)^{1/2} \quad (1.12)$$

em que r_c é o ponto de cruzamento entre a curva iónica e a curva covalente.

A probabilidade de transição não-adiabática de Landau-Zener, p , é calculada por:

$$p = \exp(-v^*/v_R) = \exp \left[\frac{-2\pi H_{12}^2(r=r_c)}{h v_R |F_{11} - F_{22}|} \right] \quad (1.13)$$

e resulta da incapacidade das nuvens electrónicas de ambos os parceiros de colisão se ajustarem devido à elevada velocidade de colisão. F_{11} e F_{22} são as forças correspondentes, respectivamente aos potenciais iónico e covalente puros, à sua distância de cruzamento r_c .

Aproximando o potencial covalente H_{11} por uma constante e o potencial iónico H_{22} como um potencial de Coulomb puro, ter-se-à que o parâmetro de velocidade reduzida, v^* , pode ser obtido por:

$$v^* = 2\pi H_{12}^2 r_c^2 \quad (1.14)$$

Em unidades atómicas tem-se que

$$r_c = 1/\Delta E(r=\infty) = I(M) - EA(X) \quad (1.15)$$

onde $I(M)$ é o primeiro potencial de ionização do átomo alcalino e $EA(X)$ a electroafinidade do átomo aceitador do electrão. $\Delta E(r=\infty)$

corresponde ao limiar teórico do processo de formação de pares de iões.

O termo de acoplamento não-adiabático H_{12} depende fortemente da distância r_c e pode ser parametrizado ³⁴ na forma

$$H_{12} = a_{12} \exp (-b_{12} r_c) \quad (1.16)$$

em que a e b são constantes ajustáveis empiricamente aos resultados experimentais e que dependem de I e de EA . O decaimento exponencial deve-se a que as funções de onda relevantes no cálculo de H_{12} podem ser consideradas do tipo hidrogenóide, as quais também apresentam decaimento exponencial ³⁵.

Na obtenção da probabilidade de Landau-Zener são feitas aproximações que na maior parte dos casos em estudo se justificam plenamente ^{36,37}.

Em colisões que conduzem à formação de pares de iões e para parâmetros de impacto inferiores a r_c , a região de cruzamento é atravessada por duas vezes e a transferência de electrão pode ocorrer na aproximação ou no afastamento dos parceiros de colisão. Estas duas possibilidades dão origem a duas trajectórias distintas como ilustra a Fig.1.2. Numa trajectória iónica a ionização dá-se logo à primeira passagem por r_c e não há reneutralização à segunda passagem por aquele ponto. Por sua vez, numa trajectória covalente, a ionização só ocorre à segunda passagem por r_c . Estas duas trajectórias alternativas dão contribuições a diferentes ângulos de desvio (visto que a força de Coulomb actua durante mais tempo no caso da trajectória iónica) e cujo peso depende da probabilidade de

transição não-adiabática de Landau-Zener que ocorre em cada passagem por r_c .

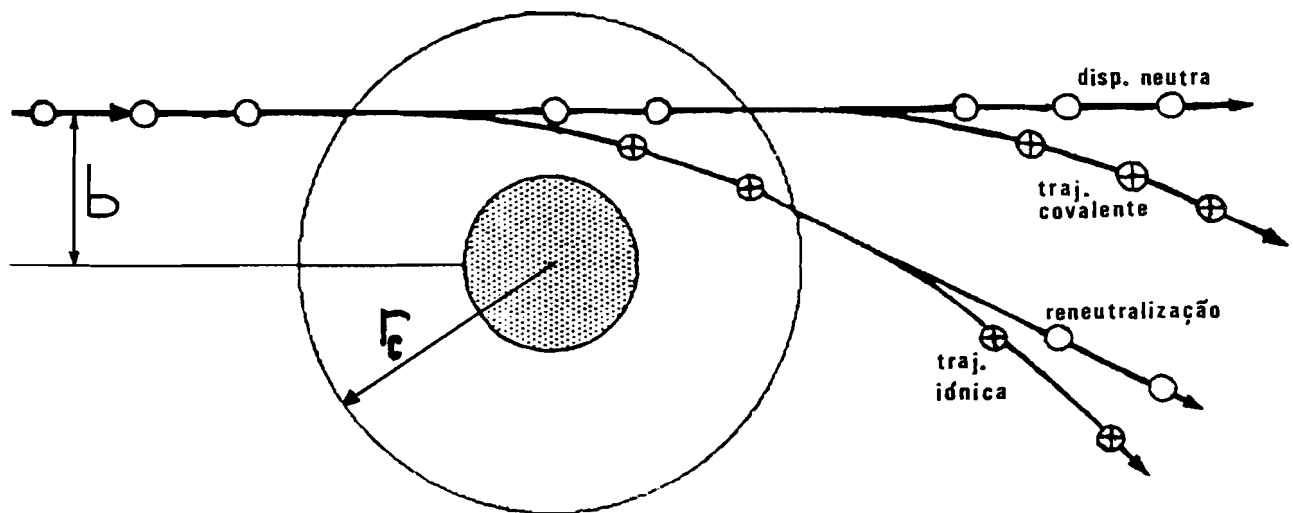


Fig.1.2
Trajectórias envolvidas na colisão correspondentes aos canais
iônicos \oplus e aos canais neutros \ominus

A função de deflexão apresenta dois ramos diferenciados que se unem no máximo parâmetro de impacto possível $b = r_c$. Para a trajectória covalente a probabilidade de formação de pares de iões é obtida por $P_{cov}(b) = p_1 (1-p_1)$ e para a trajectória iónica será

$P_{ion}(b) = (1-p_1) p_2$. Na situação de colisão átomo-átomo, vem $p = p_1 = p_2$, pois a distância a que ocorre o segundo cruzamento é igual à que ocorre o primeiro. Na secção eficaz diferencial, calculada por (1.10) a probabilidade P_{bi} pode tomar os valores $P_{cov}(b)$ na trajectória covalente e $P_{ion}(b)$ na trajectória iónica. As contribuições mais importantes para a secção eficaz diferencial polar, $\sigma(\theta) \sin(\theta)$, serão devidas à zona do ângulo de arco-íris iónico. Classicamente corresponde a uma descontinuidade na secção eficaz diferencial e quânticamente ao primeiro máximo da função de Airy ³⁸.

Desprezando interferências entre as amplitudes de probabilidade, a probabilidade total de formação de pares de iões, $P(b)$, no caso átomo-átomo será $2p(1-p)$ e a secção eficaz total obtida por integração a todos os parâmetros de impacto pode ser calculada por:

$$Q = 2 \pi \int_0^{r_c} P(b) db = 4 \pi r_c^2 F_1(v_R/v^*) \quad (1.17)$$

onde $F_1(v_R/v^*)$ é uma função universal representada na Fig.1.6 e que apresenta um máximo (máximo de Landau-Zener). Do valor de velocidade a que ocorre esse máximo, é pois, possível estimar o termo de acoplamento H_{12} recorrendo à expressão (1.14). Para um sistema real, a secção eficaz vem ainda afectada por um factor estatístico que toma em conta a probabilidade das partículas se aproximarem ao longo da curva de energia potencial apropriada ³⁶. A secção eficaz total obtida pelo modelo JWKB de Faist, Johson e Levine, já referido anteriormente, apresenta um andamento

idêntico apontando para a mesma posição do máximo que no modelo de Landau-Zener.

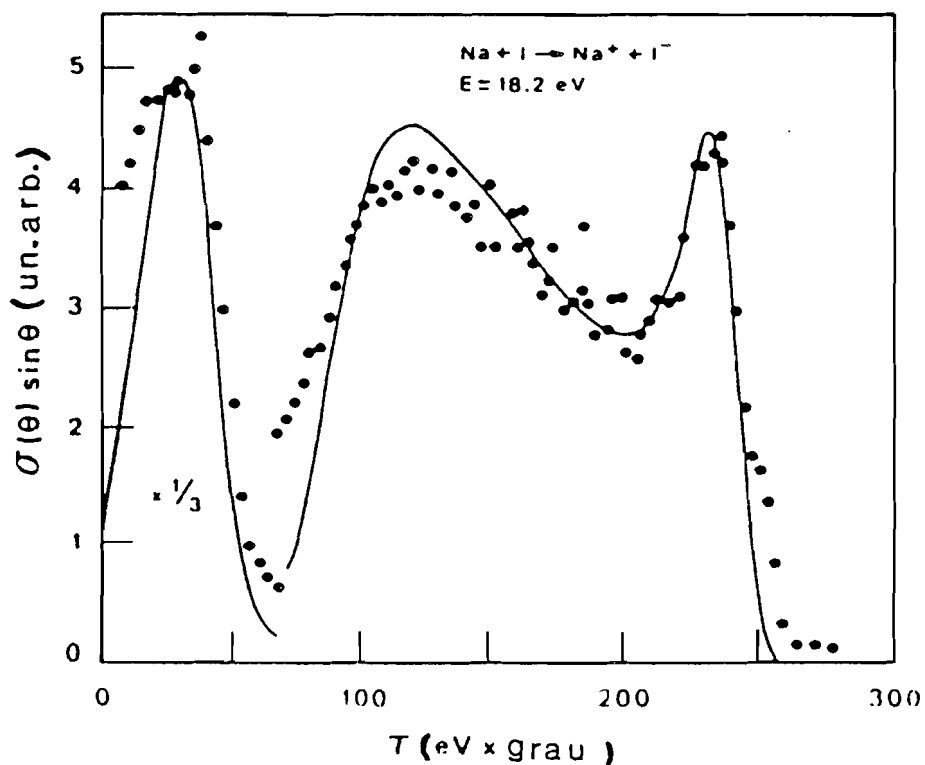


Fig. 1.3

Comparação entre secções eficazes diferenciais de formação de pares de iões medidas experimentalmente ³⁸ e simuladas ⁴¹ para a colisão Na + I à energia $E_{CM} = 18.2$ eV

Resultados experimentais de secções eficazes totais de formação de pares de iões obtidas por Moutinho et al ³⁹ mostram uma excelente concordância com estes dois modelos.

Usando modelos de potencial de tipo Rittner, desfazagens JWKB e a probabilidade de Landau-Zener, Delvigne e Los simularam as secções eficazes diferenciais semiclássicas usando a aproximação de fases estacionárias. A média das oscilações de Stueckelberg obtidas corresponde a uma curva que apresenta também três

estruturas localizadas a valores de ângulos reduzidos idênticos aos obtidos por Faist, Johnson e Levine no método de resolução da matriz de dispersão pela aproximação JWKB, e também aos obtidos experimentalmente por Delvigne e Los no sistema Na + I ³⁸.

Mais tarde, Gillen et al ²⁵ usaram um modelo completamente clássico e de tal maneira simples que despreza as forças repulsivas nas curvas de potencial bem como considera constante a probabilidade de Landau-Zener. Tal modelo revelou-se, apesar de tudo, suficiente para interpretar a existência das duas estruturas diferenciadas a menores ângulos reduzidos, $\tau = E_{CM}\theta$, na secção eficaz diferencial polar a energias de colisão para as quais aquela probabilidade é próxima de 1/2. As simplificações drásticas do modelo visaram a obtenção de uma solução analítica exacta para a função de deflexão clássica, recorrendo à aproximação impulsiva associada à aproximação dos pequenos ângulos ¹⁰. O modelo mostrou que o máximo da estrutura a menores ângulos reduzidos diz respeito ao arco-íris covalente o qual corresponde ao ponto de inflexão no ramo covalente da função de deflexão. Aquele máximo está separado de um outro situado a maiores ângulos reduzidos (que corresponde à inflexão na função de deflexão iónica) por um mínimo que Young estimou através da seguinte expressão ⁴⁰ :

$$\tau_{\min} = E_{CM} \theta_{\min} = E_{CM} \arcsen \left[\frac{\Delta E(r=\infty)}{2E_{CM} - \Delta E(r=\infty)} \right] \quad (1.18)$$

Este mínimo corresponde ao ângulo de desvio para o qual $b=r_c$. A posição destes três extremos é no modelo de Gillen apenas função de r_c , E_{CM} e $\Delta E(r=\infty)$. Apesar de extremamente simples, o modelo de

Gillen reproduziu satisfatoriamente as posições do máximo covalente, do mínimo e do primeiro máximo iónico, que aparecem na secção eficaz experimental de Delvigne e Los. O segundo máximo iónico não é reproduzido devido ao modelo desprezar as forças repulsivas no potencial iónico, como ficou demonstrado com o modelo de Maneira et al ⁴¹. Este modelo descreve classicamente o movimento nuclear e introduz a probabilidade de Landau-Zener para a transição electrónica. Nos potenciais covalente e iónico é introduzido um termo repulsivo de Born-Mayer ⁴². Considerando a partícula alvo em repouso no sistema da laboratório e assumindo uma aproximação impulsiva, a deflexão total pode ser calculada pela soma de duas deflexões, correspondentes independentemente à atracção e à repulsão, uma vez que o efeito das forças longitudinais é desprezado ⁴³. As deflexões atractivas covalente e iónica são obtidas por expressões analíticas semelhantes às usadas no modelo de Gillen. Nas situações em que os termos repulsivos de Born-Mayer possam ser desprezados para $r \geq r_c$, as deflexões repulsivas são dependentes do que se passa no interior da esfera de raio r_c e então, o raio de cruzamento pode continuar a ser estimado pelo inverso da endoergicidade. Numa aproximação impulsiva e de trajectórias rectilíneas, foi então possível obter as deflexões repulsivas através de expressões analíticas ⁴¹. Com este modelo de simulação para o sistema Na + I, já são reproduzidos os vários máximos da secção eficaz diferencial obtida experimentalmente por Delvigne e Los. A explicação para isso, reside como já foi referido, no facto de se terem introduzido no modelo as forças repulsivas, as quais originam o aparecimento de um ângulo arco-íris

iónico na dispersão. Como se pode observar na Fig.1.3, não só há concordância com os resultados experimentais de Delvigne e Los no respeitante à posição dos cinco extremos da secção eficaz, como também no aspecto relativo às áreas subjacentes às contribuições iónica e covalente. Estas contribuições são aproximadamente idênticas, uma vez que no caso de uma colisão átomo-átomo, as trajectórias covalente e iónica têm a mesma probabilidade. A secção eficaz diferencial para ângulos superiores ao arco-íris iónico diminui drasticamente, pois ela fica a dever-se apenas à dispersão repulsiva.

1.3. - Colisões com Alvos Moleculares

1.3.1.- A Dinâmica de Colisão

Foi nos últimos vinte anos que se deram passos importantes no estudo de colisões de transferência de electrão entre átomos alcalinos e alguns alvos moleculares ⁴⁴. O interesse inicial pela escolha de moléculas diatómicas é compreensível, pois sendo uma molécula um sistema quântico com múltiplos graus de liberdade internos, é natural que o entendimento físico do processo de formação de pares de iões deva começar pelos sistemas mais simples com apenas um grau de liberdade vibracional como é o caso de colisões com moléculas diatómicas. Além disso, numa perspectiva clássica, o movimento nuclear encaixa-se no problema da colisão a três corpos ⁴⁵.

Considerando em primeira aproximação um total desacoplamento entre o movimento translacional (do átomo alcalino em relação ao CM da molécula) e os movimentos internos do alvo molecular (o que é perfeitamente justificável a energias de colisão superiores à maior das energias internas da molécula), o hamiltoneano total do sistema em colisão será na aproximação de Born-Oppenheimer a soma de um operador de energia cinética nuclear mais um hamiltoneano interno, o qual corresponderá essencialmente ao hamiltoneano electrónico. A excitação vibrónica mediada por cruzamentos de superfícies de potencial é o mecanismo preferencial de transferência de energia electrónica em

energia vibracional. Considerando apenas uma coordenada nuclear interna correspondente ao modo vibracional que conduz à dissociação do ião negativo, a transição electrónica ocorrerá no cruzamento das hipersuperfícies de potencial correspondentes aos estados iónico e covalente. Estas hipersuperfícies de potencial são função da distância r entre o projectil e o CM da molécula, da coordenada R , correspondente ao modo interno que conduz à dissociação, e do ângulo de orientação α , formado entre esta coordenada e a linha que une o projectil ao CM da molécula. Cálculos ab initio para o sistema $\text{Li} + \text{F}_2$ mostraram que as hipersuperfícies variam essencialmente com R e r , sendo apenas a profundidade do fosso iónico sensível também ao ângulo α ⁴⁶. Em consequência disso, ou fixando o ângulo α em um dado valor, pode admitir-se que a curva de intersecção é em primeira aproximação, apenas função de R . Portanto, as superfícies iónica e covalente podem representar-se num diagrama tridimensional, omitindo a variação com o ângulo de orientação. Para cruzamentos externos, ou seja, cruzamentos tendo lugar numa gama de r 's onde já não haja actuação das forças repulsivas, a intersecção pode ser expressa em unidades atómicas por $1/\Delta E(R)$. A probabilidade de transição nessa linha de intersecção pode ser calculada pela fórmula de Landau-Zener generalizada², na qual o termo de acoplamento, H_{12} , depende da coordenada R e de uma função periódica do ângulo de orientação, $f(\alpha)$ ^{47,48}:

$$H_{12} = H_{12}^0(R) f(\alpha) \quad (1.19)$$

A variação de H_{12} com α deve-se a restrições de simetria na intersecção dos estados covalente e iónico, para certas configurações

de colisão. Por seu lado, H_{12}^0 pode ser obtido, tal como no caso átomo-átomo por expressões semi-empíricas ³⁴ mas em que agora a electroafinidade molecular, $EA(R)$, é função de R .

Klomp et al ⁴⁹ estudaram o comportamento das equações de trajectórias clássicas acopladas, resultantes da resolução da equação de Schrödinger dependente do tempo para uma função de onda das coordenadas internas dependente do tempo. Usaram para isso o modelo de Landau-Zener e o método clássico de trajectórias rectilíneas, apropriado sempre que $E_{CM} \gg \Delta E$, e no qual

$$r = [b^2 + (vt)^2]^{1/2} \quad (1.20)$$

Verificaram então, que para velocidades de colisão em que o tempo de passagem pelos múltiplos cruzamentos do estado fundamental da molécula com os vários estados vibrónicos do ião (tempo de excitação), é inferior ao período de vibração do estado final, um modelo de transição vertical de Franck-Condon é aplicável ⁵⁰. Também segundo aqueles autores, numa região intermédia de velocidades e havendo fraco acoplamento vibrónico, o movimento do trem de ondas vibracional conduz à situação de Franck-Condon. Nesta aproximação de transição vertical, a probabilidade de povoar um certo nível vibracional do ião negativo, é o produto da probabilidade de Landau-Zener pelo factor de Franck-Condon correspondente.

Gislason et al, usando uma versão simplificada do método de trem de ondas móvel, para uma transição entre duas superfícies diabáticas que ocorra a grandes r_c 's, o que só é apropriado para colisões em que $E_{CM} \gg \Delta E$, mostraram posteriormente que o modelo

de Franck-Condon aplicado a uma transição vibrónica é perfeitamente válido ⁵¹.

Nos iões negativos moleculares, a distância internuclear de equilíbrio correspondente ao modo interno que conduz à dissociação, é sempre superior à distância de equilíbrio da molécula neutra ⁵². Portanto, após o "salto" electrónico, o ião é formado numa zona repulsiva do potencial, o que provocará um aumento gradual de R , e consequentemente da electroafinidade molecular $EA(R)$. Esta variação de EA com R , provoca também um aumento da distância de cruzamento, como se constata em situações de aplicabilidade da seguinte expressão:

$$r_c(R) = 1/[I - EA(R)] \quad (\text{em u.a.}) \quad (1.21)$$

Portanto, no caso de trajectórias iónicas haverá duas distâncias de cruzamento, r_{c1} na aproximação e r_{c2} no afastamento. Esta última dependerá da velocidade de colisão e representará o comportamento da variação de EA com R . Este comportamento pode, em certos casos, traduzir-se numa mudança de sinal da electroafinidade molecular ⁵³. Um exemplo da dependência de r_{c2} e de r com o tempo está apresentado na Fig.1.4. a-b para o sistema $K + I_2$ ³⁷.

O "efeito de extensão" do modo interno que conduz à dissociação, provoca contribuições adicionais nas secções eficazes, as quais são susceptíveis de serem simuladas ^{15,18,49,54} e faz com que os iões produzidos nas trajectórias iónicas sejam vibracionalmente mais "quentes" do que os produzidos nas trajectórias covalentes, podendo em muitos casos conduzir à dissociação.

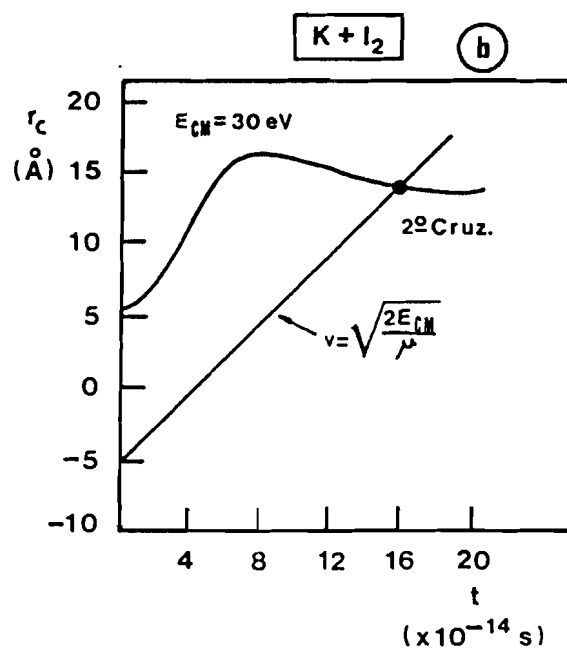
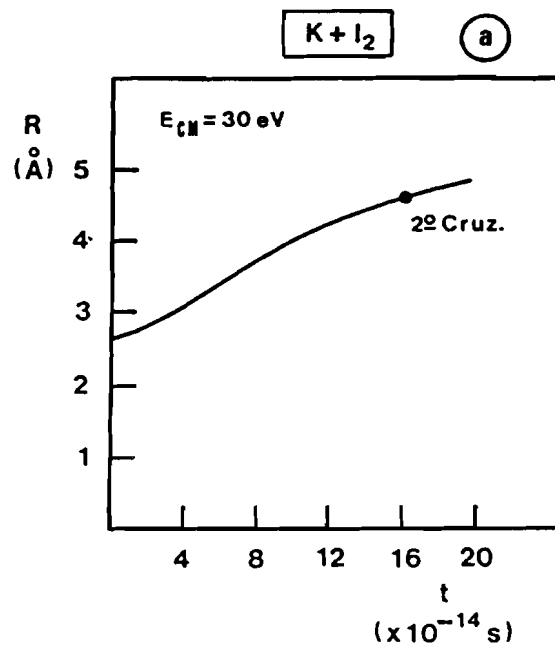


Fig. 1.4

a) Variação de R com t ; b) Variação de r_{c2} com t ; a linha recta determina a distância r_{c2} para $b=0$ e para uma velocidade relativa correspondente à energia de colisão indicada.

1.3.2. - Simulação de Secções Eficazes com Alvos Moleculares de Tipo Diatômico

Nesta dissertação simulou-se a secção eficaz diferencial de formação de pares de iões no sistema $K + I_2$ à energia de colisão CM de 30 eV, usando um modelo anisotrópico e programa desenvolvidos por Aten et al ¹⁵ no FOM-Institut em Amesterdão. O resultado obtido está apresentado na Fig.1.5. a-b. Como se pode constatar, a reprodução dos resultados experimentais obtidos também por Aten et al ¹⁵ é excelente. Trata-se de um modelo de salto de trajectórias (TSH) ⁵⁵ em que o efeito de extensão do modo interno negativo, é tido em conta através do cálculo numérico de $R(t)$ e de $r_c(t)$. A energias hipertérmicas, os modelos a uma superfície adiabática, explicativos da colisão reactiva (tal como o modelo óptico e o modelo de orbitação) ⁵⁶ deixam de ser válidos, sendo necessário recorrer ao modelo de salto de trajectórias entre dois estados.

As funções de deflexão iónica e covalente são calculadas usando o método impulsivo de trajectórias rectilíneas numa interacção a três corpos, para uma dada orientação fixa da molécula com relação ao projectil ⁴³. Trata-se, portanto, de um modelo em que a anisotropia do potencial molecular é introduzida pela interacção a três corpos. A interacção covalente entre o átomo projectil e cada átomo da molécula alvo, é descrita por um potencial do tipo Lennard-Jones, sendo por sua vez a interacção iónica descrita pela soma de um termo repulsivo de Born-Mayer com um termo atractivo de Coulomb. Os termos de polarização são ignorados.

A ligação na molécula alvo é descrita por um potencial de Morse. A posição do segundo cruzamento é obtida através do método do parâmetro de impacto (no qual é usada a expressão (1.20)) quando $r(t)=r_c(t)$.

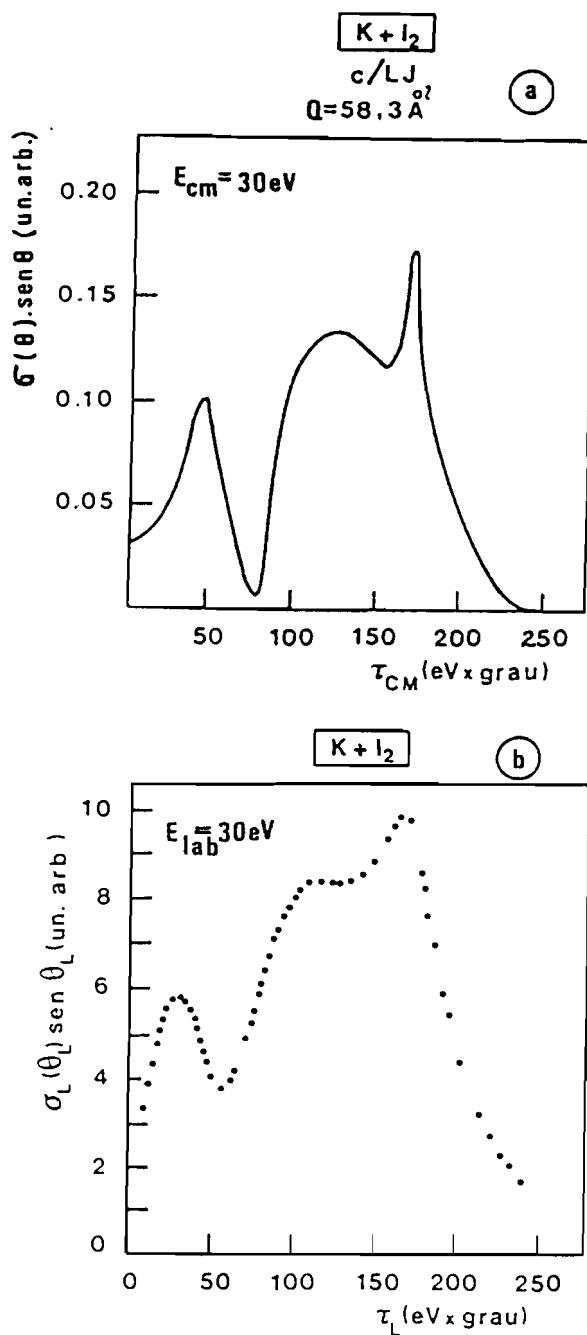


Fig. 1.5

- a) Secção eficaz diferencial polar simulada para a colisão $K + I_2$;
- b) Resultados experimentais obtidos por Aten et al ¹⁵.

Por seu lado, as probabilidades de Landau-Zener ao primeiro e ao segundo cruzamentos são calculadas admitindo que o electrão é transferido para o átomo mais próximo, o qual pode não ser o mesmo ao primeiro e segundo cruzamento. No cálculo das secções eficazes diferenciais, fez-se a aproximação de que a distribuição de orientações moleculares é uniforme, isto é, as diversas orientações moleculares são consideradas com o mesmo peso, não havendo, portanto, orientações preferenciais. Usando os potenciais a três corpos já referidos, é também possível representar R em função de r para uma certa orientação fixa do alvo molecular, e por conseguinte, visualizar a linha de intersecção entre as superfícies covalente e iónica.

Para energias de colisão elevadas, pode atingir-se uma situação em que o tempo de colisão, estimado por

$$t_{\text{col}} \approx \frac{\sqrt{r_{c1}^2 - b_{\text{ef}1}^2} + \sqrt{r_{c2}^2 - b_{\text{ef}2}^2}}{v} \quad (1.22)$$

com

$$b_{\text{ef}1,2} = r_{c1,2}/\sqrt{2} \quad (1.23)$$

seja menor que o período de vibração do ião molecular, e então, o efeito de "extensão" da ligação desaparece, reduzindo drasticamente a contribuição iónica a ângulos intermédios na secção eficaz diferencial e tornando, portanto, o peso da contribuição iónica idêntico ao da contribuição covalente. Pode pois, dizer-se que é uma situação idêntica ao caso da colisão átomo-átomo, em que agora a molécula "rígida" se pode considerar como um átomo ¹⁵. Tal situação de redução da colisão a um caso átomo-átomo é ainda mais

justificada nos alvos para os quais o potencial molecular seja aproximadamente isotrópico (o que sucede normalmente para moléculas com elevada simetria), que possuam configurações electrónicas de tipo gás raro e cujo orbital aceitador do electrão se disponha segundo um dos eixos de simetria. Tal situação torna também isotrópica a probabilidade de Landau-Zener, em virtude do termo de acoplamento não depender de α .

No modelo anisotrópico a três corpos de Aten et al, o efeito anisotrópico pode ser removido, considerando as distâncias entre o projectil e cada um dos átomos da molécula alvo, iguais à distância entre o projectil e o CM da molécula. Quando isso é feito, cai-se numa situação mais próxima do átomo-átomo, em que surge um pico bem distinto a elevados ângulos reduzidos correspondente ao arco-íris iónico mas em que agora é também visível uma contribuição a τ 's intermédios atribuída ao efeito de extensão do modo interno dissociativo ¹⁵. Por conseguinte, o mínimo que separa esta contribuição da contribuição covalente, passa a não ser tão "cavado" e tão bem definido como na situação átomo-átomo. Nas secções eficazes totais de formação de pares de iões, o efeito anisotrópico é observado como um deslocamento no máximo de Landau-Zener ¹⁸ devido à dependência de H_{12} com α .

Nesta dissertação simulou-se também com o modelo a três corpos de Aten et al a situação $K + I_2$ mas em que foi desprezado o potencial de Lennard-Jones na interacção covalente. Tal facto, teve como consequência um forte aumento da contribuição covalente ³⁷, aproximando-se da situação átomo-átomo (mas em que existe efeito de extensão do modo negativo). Esse aumento deve-se sobretudo à

ausência de forças repulsivas na interação covalente. Tais forças são, num modelo anisotrópico de potencial a dois corpos, desenvolvido por Vervaat et al ⁵⁷, as principais responsáveis pelo efeito anisotrópico, o qual é mais importante a baixas energias de colisão, dado estarem envolvidos tempos de colisão não desprezáveis face ao tempo de rotação molecular.

Há ainda um outro aspecto molecular importante, que é a existência de uma distribuição EA(R), devido à captura do electrão se efectuar numa gama de distâncias internucleares centradas à distância de equilíbrio da molécula neutra. Essa distribuição é, em primeira aproximação, apenas determinada pela densidade de probabilidade do estado vibracional $v=0$, visto ser esse o estado de maior população à temperatura ambiente. Ela determina a FWHM dos espectros de perda de energia de acordo com o conhecido "método de reflexão" usado em espectroscopia ⁵⁸ e também a posição do máximo de Landau-Zener nas secções eficazes totais ¹⁸. No modelo de Aten et al, a distribuição vibracional pelas distâncias internucleares do alvo, antes da colisão é desprezada. Apesar disso, a concordância com os resultados experimentais de secções eficazes diferenciais de formação de pares de iões em $\text{Cs} + \text{O}_2$ e $\text{Cs} + \text{Br}_2$ é bastante boa ^{59,60}. O modelo reproduz também as oscilações observadas experimentalmente nas secções eficazes diferenciais de dispersão inelástica neutra em $\text{Cs} + \text{O}_2$, as quais se devem ao efeito de extensão da coordenada vibracional $\text{O} - \text{O}^+$ associado ao seu curto período de vibração, o que provoca oscilações em $r_c(t)$ e $r_c(b)$ ⁵⁹. A introdução da distribuição vibracional pelas distâncias internucleares do alvo, assume particular importância na explicação

de secções eficazes diferenciais polares com selecção da perda de energia. É possível efectuar uma partição de R em vários R_i , originando cada um deles um $\Delta E(R_i) = I - EA(R_i)$, e por conseguinte um r_{ci} e uma secção eficaz diferencial polar, $\sigma_i(\theta)\sin(\theta)$, dada por:

$$\sigma_i(\theta)\sin(\theta) = \sum_m p_1(1-p_1)b_m/|db_m/d\theta| + \sum_n (1-p_1)p_2 b_n/|db_n/d\theta| \quad (1.24)$$

Para moléculas de elevada simetria e em que à temperatura ambiente, a população vibracional seja maioritariamente determinada pela distribuição de tipo gaussiano do estado vibracional fundamental $v=0$ da molécula neutra, como é o caso de CCl_4 , a secção eficaz diferencial polar pode ser calculada por ⁶¹:

$$\sigma(\theta) \sin(\theta) = \sum_i G_\gamma[(\Delta E)_i] \sigma_i(\theta)\sin(\theta) \quad (1.25)$$

onde γ é o desvio padrão da distribuição gaussiana. Ou seja, o peso estatístico de cada uma das secções eficazes parciais é atribuído pela "aproximação da reflexão" da densidade de probabilidade associada à molécula neutra sob a curva de energia potencial do ião negativo.

No CCl_4 , e a uma dada energia de colisão, os máximos dos espectros de perdas de energia determinados experimentalmente, deslocam-se para menores ângulos de desvio com o aumento da perda, e no $SnCl_4$ esse deslocamento tem lugar com a diminuição da perda de energia ⁶². O modelo anterior reproduz satisfatoriamente esses resultados experimentais, atribuindo a diferença de comportamento ao facto de, no CCl_4 e a energias afastadas do limiar de formação de pares de iões, as trajectórias covalentes poderem

ser desprezadas, o mesmo não acontecendo com o SnCl_4 ⁶¹. No CCl_4 , todas as funções $\sigma_i(\theta)\text{sen}(\theta)$ apresentam apenas uma contribuição relevante que é devida às trajectórias iónicas, e podem obter-se por translacção no eixo dos τ 's de uma dessas funções, calculada para o valor de ΔE correspondente ao máximo do espectro de perdas.

1.3.3.- Secções Eficazes Totais

O estudo de secções eficazes totais de formação de pares de iões tem também constituído um especial motivo de interesse, em particular o estudo da zona limiar, o tipo de decaimento a altas energias e ainda a posição do máximo e sua comparação com a curva universal átomo-átomo de Landau-Zener. A muito baixa energia, a transferência do electrão é possível, mas a formação de pares de iões é inibida por motivos energéticos, cedendo lugar à reacção química ¹⁹. A electroafinidade reactiva, EA_R , corresponde à transição, no ponto de retorno clássico a maior R , do estado vibracional $v=0$ e representa a menor endoergicidade possível. Às energias em que se observam os limiares de formação de pares de iões, o tempo de colisão é, em geral, maior que 1/4 do período vibracional e daí que haja tempo suficiente para se efectuar uma relaxação vibracional no ião negativo após a transição electrónica, atingindo-se a posição de equilíbrio do ião molecular negativo ⁶³, o que irá corresponder à electroafinidade adiabática do processo. A relaxação é facilitada pela presença do ião alcalino após a transição electrónica, que devido à sua baixa velocidade induz um acoplamento entre o movimento do projectil e o movimento vibracional do alvo na forma de um termo de polarização (oscilador perturbado) ⁶⁴. Em consequência disso, a extensão do modo interno negativo tem início antes do que seria de esperar, se a electroafinidade fosse vertical e não adiabática ⁶⁵. Este efeito é designado por pré-extensão do modo vibracional dissociativo ⁶⁵, e é particularmente importante para parâmetros de impacto

ligeiramente superiores a r_c (colisões rasantes). Portanto, a partir da determinação de limiares de formação de pares de iões ou da menor perda observada em espectros de perdas de energia, é possível determinar a electroafinidade adiabática por:

$$EA_{ad} = I - E_{limiar} \quad (1.26)$$

A electroafinidade adiabática corresponde, pois, à formação do ião molecular negativo, sem deposição de energia interna. Em sistemas para os quais as distâncias de equilíbrio do ião e da molécula neutra diferem consideravelmente (como no caso do CH_3I), não é possível obter EA_{ad} a partir da medição de limiares (pois existe uma barreira energética na superfície adiabática inferior) mas sim EA_R ¹³. Pelo contrário, no O_2 , devido à existência dessa barreira energética, não tem sentido falar em electroafinidade reactiva.

A energias pós-limiar o efeito da extensão do modo vibracional negativo provoca um aumento rápido da secção eficaz total, ocultando numa grande parte dos casos, o máximo de Landau-Zener. Este último, só é discernível quando ocorre a grandes velocidades, como no caso de $Na + Br_2$ ¹⁸. No sistema $Cs + O_2$, as fortes oscilações manifestadas em $r_c(t)$, provocam oscilações na secção eficaz total, as quais foram reproduzidas com o modelo desenvolvido por Klomp et al ⁶⁶.

O decaimento da secção eficaz de Landau-Zener tem um comportamento aproximadamente proporcional a v^{-1} , o que contraria a previsão teórica sobre o decaimento das secções eficazes de processos inelásticos o qual é de esperar que ocorra com E_{CM}^{-1} ⁶⁷. Tal facto, deve-se à dimensão finita imposta à região de transição no modelo linear de Landau-Zener ²⁸.

Hubers et al ¹⁸, usando o modelo de Aten já referido na aproximação de trajectórias rectilíneas e do parâmetro de impacto efectivo, puderam calcular a secção eficaz total de formação de pares de iões, admitindo um termo de acoplamento anisotrópico e efectuando uma integração a todas as orientações do eixo molecular com relação ao átomo projectil. Visto que a secção eficaz total se obtem por integração a todos os parâmetros de impacto, a expressão usada por Hubers et al, admitindo a ausência de efeito de pré-extensão foi:

$$Q = 2\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{r_c} [p_2(1-p_1) + (1-p_3)p_1] \sin\theta \, b \, d\theta \, d\alpha \, db \Bigg/ \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin\theta \, d\theta \, d\alpha \quad (1.27)$$

onde p_1 , p_2 e p_3 são, respectivamente, as probabilidades de Landau-Zener ao primeiro cruzamento, ao segundo cruzamento tendo sido o primeiro cruzamento passado diabaticamente e ao segundo cruzamento tendo sido o primeiro cruzamento passado adiabaticamente. Obtiveram então, expressões analíticas correspondentes a várias situações limite e que de uma forma geral se expressam pela relação ¹⁸:

$$Q = r_c^2 F(v/v_{cr}) \quad (1.28)$$

em que $v_{cr} = v^* \sqrt{2}$.

A função F é uma função analítica universal que toma várias formas consoante a situação limite em causa. Foram analisadas cinco situações limite para a função F , as quais estão representadas na Fig.1.6. F_1 é a curva universal obtida na situação átomo-átomo, já referida na secção anterior. F_2 é obtida no limite de alta velocidade,

considerando o movimento nuclear "congelado", sendo por conseguinte, τ_c e H_{12}^0 iguais ao primeiro e ao segundo cruzamentos.

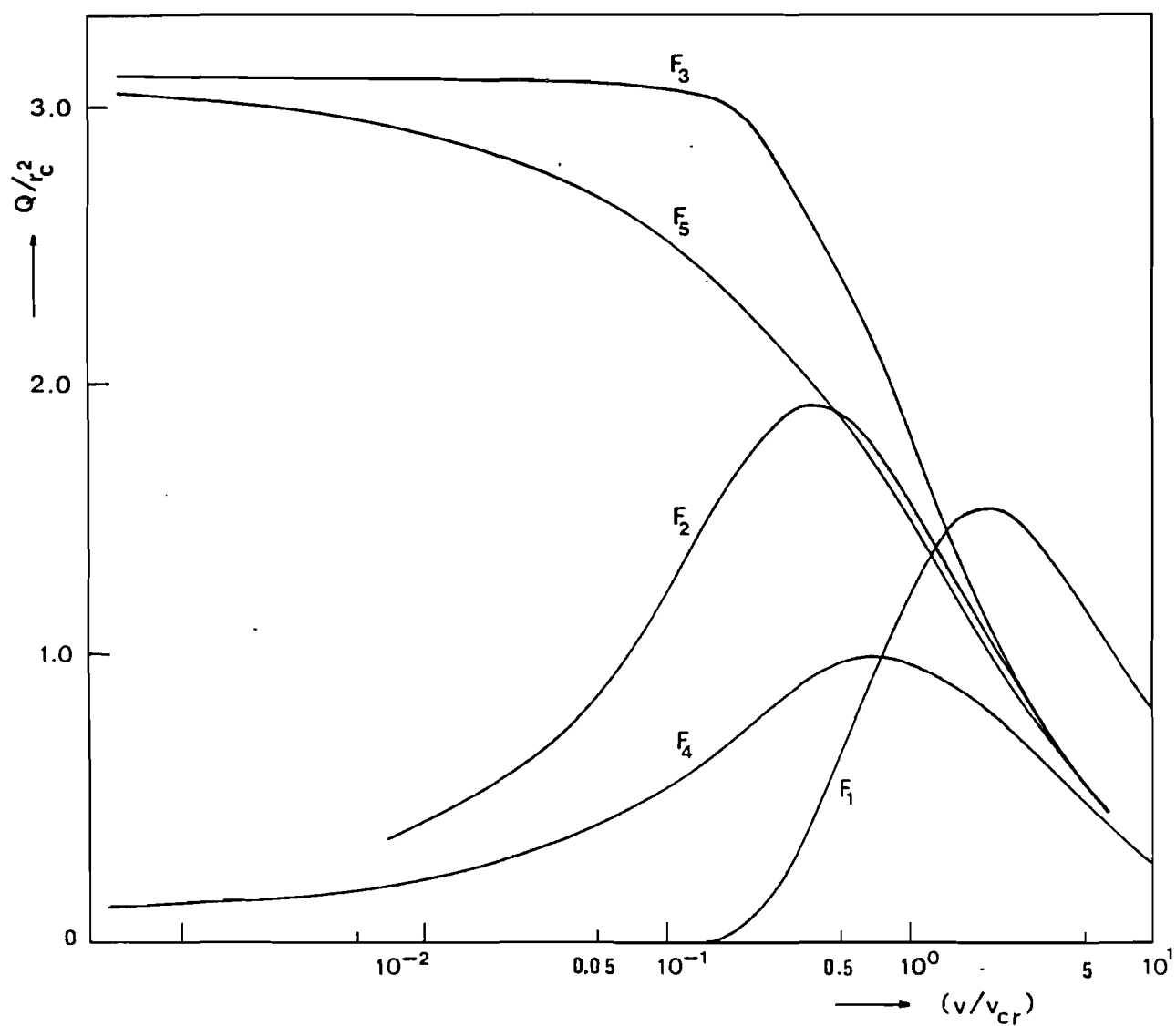


Fig. 1.6
Funções analíticas universais $F(v/v_{cr})$ 18,68

Trata-se, pois, de uma situação semelhante à situação átomo-átomo, com o máximo de Landau-Zener situado a uma velocidade reduzida (v/v_{cr}) inferior à do caso átomo-átomo, devido à anisotropia do termo de acoplamento. A função F_3 foi obtida numa situação de baixas energias de colisão, em que a rotação do alvo molecular se pode ainda considerar "congelada" mas em que é assumida a extensão completa do modo interno dissociativo do ião, e portanto, $p_2 \approx 1$. Quando essa extensão não é completa, a secção eficaz terá um máximo que na maior parte dos casos mascara completamente o máximo de Landau-Zener. Para sistemas moleculares de tipo HX e CH_3X a importância das forças repulsivas é fortemente dominante, e então, adoptou-se a aproximação de colisão de esferas rígidas, o que conduziu a F_4 no limite de alta velocidade e a F_5 no caso em que se assume extensão do modo interno dissociativo do ião em toda a gama de velocidades ⁶⁸. Da Fig.1.6 infere-se claramente que nos casos F_3 e F_5 em que se assumiu extensão da ligação, o valor máximo da secção eficaz a baixa velocidade, ronda o valor esperado de πr_c^2 . Os valores de velocidade a que ocorrem os máximos de F_1 , F_2 e F_4 são importantes, pois podem ser comparados com os máximos das secções eficazes experimentais, de forma a estimar-se o valor do termo de acoplamento $H^0_{12}(r_c)$. Na maior parte dos casos em que ocorre extensão do modo dissociativo do ião, H^0_{12} é estimado tomando para valor máximo de v , o valor em que a secção eficaz decai para cerca de 60% do seu valor máximo ¹⁸.

A electroafinidade vertical pode também ser estimada a partir das secções eficazes totais, na região de altas velocidades, se se

conhecer nessa zona a fracção de iões negativos que dissocia. De facto, como já se referiu, a existência de uma distribuição de distâncias internucleares no alvo, provoca uma distribuição de electroafinidades, $P(EA)$, que pode ser obtida com o método da reflexão, e portanto a secção eficaz é dada por:

$$Q(v) = \int_{EA_1}^{EA_R} P(EA) Q(EA, v) dEA \quad (1.29)$$

onde EA_1 e EA_R são respectivamente as electroafinidades verticais correspondentes às distâncias R_1 e R_2 para as quais a distribuição gaussiana $v=0$, se torna desprezável, sendo $R_1 < R_2$.

A fracção de iões dissociados será obtida por:

$$f(v) = \frac{1}{Q(v)} \int_{EA_1}^{EA_d} P(EA) Q(EA, v) dEA \quad (1.30)$$

sendo EA_d a electroafinidade correspondente ao limite dissociativo do ião progenitor, no limite de alta velocidade, v_{cr} , e por conseguinte Q é independente de EA ; então, a relação entre H_{12} e r_c determina o andamento da fracção $f(v)$, sendo a distribuição $P(EA)$ determinada a partir de:

$$f(v) = \int_{EA_1}^{EA_d} P(EA) dEA \quad (1.31)$$

sendo $\int P(EA) dEA = 1$. O valor de EA_d pode ser determinado, conhecendo as curvas de Morse da molécula neutra e do ião pai negativo e tomando em conta a Fig.2.1. Ele corresponde ao valor da

electroafinidade molecular calculado para uma distância R à qual o potencial de Morse do ião negativo iguala a energia de dissociação desse ião.

A fracção de dissociação é proveniente das trajectórias iónicas e das trajectórias covalentes, embora a maior contribuição seja dada pelas primeiras, visto que o efeito de extensão do modo dissociativo é sobretudo importante para elas. Nos casos de moléculas que formam iões negativos com um fosso de potencial pouco profundo ou nulo (ex: CH_3I ¹⁷) as trajectórias iónicas e covalentes conduzem apenas à dissociação.

Às energias de colisão a que ocorre a formação de pares de iões, vários outros canais são acessíveis para além dos canais reactivo e elástico (este último corresponde a não haver transição electrónica nem ao primeiro nem ao segundo cruzamento) competindo directamente com a formação de pares de iões e em que este constitui um processo intermediário. É o caso da dispersão inelástica neutra (provocada por reneutralização ao segundo cruzamento) ⁵⁹, excitação electrónica do projectil ⁶⁹, excitação electrónica do ião molecular ⁷⁰, ionização positiva do alvo molecular (quer por transferência directa de momento ⁷¹, quer por via de elevada excitação electrónica da molécula neutra ^{21,71}) e ainda a possibilidade de libertação do electrão a partir do ião negativo ⁶⁶. A formação do ião negativo em estados vibracionalmente excitados e instáveis em relação à libertação do electrão faz com que a medida experimental da razão ($e^-/\text{ião pai}$), forneça uma boa estimativa da população dos níveis vibracionais no estado final ⁶⁶.

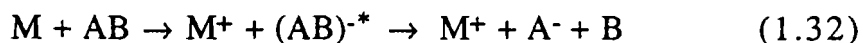
1.4 Dissociação Induzida por Colisão de Transferência de Electrão em Alvos Poliatómicos

1.4.1.- Tipos de Dissociação

Há importantes diferenças entre os cruzamentos de curvas de energias potencial no caso de alvos moleculares diatómicos e no caso de alvos poliatómicos. Por um lado, as regras de simetria são menos restritivas, uma vez que estão envolvidas mais do que duas coordenadas, e por outro lado, o cruzamento de potenciais é uma função de várias coordenadas, podendo mesmo ocorrer cruzamentos reais, em vez de pseudocruzamentos, como acontecia com as moléculas diatómicas ^{30,72,73}.

Os modelos apresentados na secção anterior aplicam-se na íntegra a colisões de átomos alcalinos com moléculas poliatómicas, desde que no ião pai negativo seja maioritariamente excitado um certo modo vibracional interno (como acontece por exemplo no CCl₄) ou quando na impossibilidade de se formar um ião pai negativo, apenas haja formação de um fragmento negativo (como sucede com o CH₃I).

Encarando a dissociação induzida por colisão pode ser encarada como um processo a dois passos, num primeiro passo tem lugar a excitação vibrónica e num segundo passo a dissociação unimolecular ⁷⁴:



Esta última diz-se directa se for causada por uma excitação para um estado dissociativo e é indirecta se for excitado um estado

intermediário que posteriormente conduza à dissociação (pré-dissociação). Nas colisões com formação de pares de iões (e por conseguinte nas reacções químicas que têm lugar pelo mecanismo do electrão arpoador), sempre que o tempo de vida do ião negativo é longo comparado com os tempos de dissociação, ocorrerá redistribuição de energia intramolecular e formação de um complexo intermediário de colisão ⁷⁵. Como já se referiu, nas situações de dissociação directa, não haverá formação desse complexo naquelas colisões e as reacções dizem-se directas.

A dissociação é acompanhada por uma libertação de energia cinética (KER) cuja origem se pode compreender a partir da análise da Fig.1.7 e que pode ser estimada (desprezando perdas radiativas e energias de excitação interna dos fragmentos) por:

$$\begin{aligned} \text{KER} &= E^{\#} + E_{\text{rev}} \approx E_{\text{Ad}} - E_{\text{Av}} - D \\ &\approx \Delta H_f(\text{AB}) - \Delta H_f(\text{A}) - \Delta H_f(\text{B}) + E_{\text{Ad}} - E_{\text{Av}} + E_{\text{rev}} \quad (1.33) \end{aligned}$$

O ião progenitor AB^- formado após a transição electrónica adquire uma energia interna em excesso com relação ao limiar dissociativo do estado de transição no valor de $E^{\#}$. A energia de excitação adquirida pelo ião fragmento A^- e pelo fragmento neutro B, é a energia cinética libertada na dissociação. E_{rev} é, por sua vez, a energia de activação da reacção inversa. $I(\text{M})$ representa o potencial de ionização do átomo alcalino, E_{Av} a electroafinidade vertical da molécula e D a energia de activação da dissociação do modo de alongamento em estudo. Por seu turno, os ΔH_f 's

representam os calores de formação respectivos das espécies em causa.

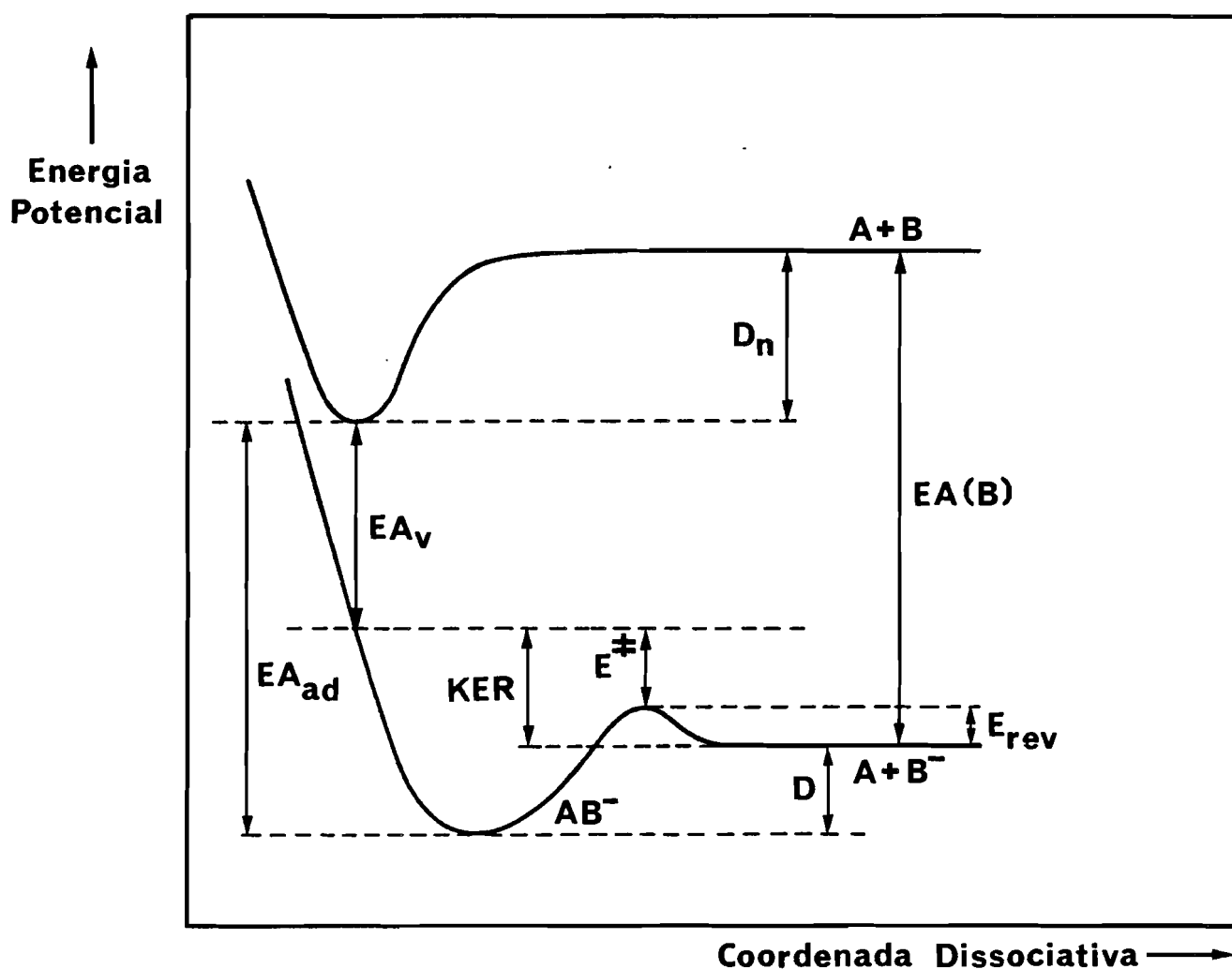


Fig. 1.7

Ilustração da energia cinética libertada na dissociação do íon negativo formado numa colisão de formação de pares de iões

O modo como a energia interna em excesso $E^\#$ se distribui no ião progenitor, é particularmente importante para se poderem compreender os processos de relaxação intramoleculares que podem ocorrer antes da dissociação.

Devido, em geral, à complexidade dos sistemas poliatômicos, a dinâmica intramolecular pode apenas ser descrita por teorias estatísticas, sendo a teoria do quase-equilíbrio a mais usada ⁷⁶. Nesta teoria, a molécula é descrita como um sistema isolado com energia constante. A população de cada estado quântico permitido no espaço de fase molecular é assumida como igualmente provável (condição de quase-equilíbrio). Portanto, a teoria do quase-equilíbrio depende do principal pressuposto da mecânica estatística, que é do número de estados acessíveis ser suficientemente elevado. Os sistemas poliatômicos de tamanho intermédio, situados entre o caso puramente diatômico e os casos com um número elevado de átomos, ou seja uma situação de transição para a teoria estatística, assumem especial interesse.

1.4.2.- Distribuição de Energia Intramolecular

A fotodissociação do CH_3I foi mostrada ter um comportamento não estatístico⁷⁷. Por outro lado, experiências de espectroscopia translaccional efectuadas por Körnig et al ⁷⁸ em colisões de reneutralização ressonante do tipo $\text{AB}^+ + \text{M} \rightarrow \text{AB}^* + \text{M}^+ \rightarrow \text{A}^+ + \text{B} + \text{M}^+$ (onde M é um átomo alcalino, e AB^* é a molécula neutra formada num estado excitado dissociativo) indicaram que a largura do espectro KERD (distribuição de energia cinética libertada) para o CH_3CO é cerca de 2.5 vezes maior que para o CH_3Cl . Isto é indício de que existe disseminação de energia ("scrambling") entre os graus de liberdade internos do CH_3CO an contrário do CH_3Cl em que dissociação se deve processar de uma forma directa. Os estados envolvidos no CH_3CO estão suficientemente acoplados durante um tempo de vida de AB^* superior ao período vibracional, para tornar isso possível. Sendo assim, a hipótese do quase-equilíbrio pode ser aplicada. Nesta hipótese, a possibilidade de ocorrer um certo processo é apenas determinada pelo número de estados quânticos disponíveis do reagente e do estado de transição. Se esse número for elevado, existirá uma disseminação completa de energia e não haverá introdução de quaisquer restrições dinâmicas. Com este modelo de dissociação estatística a uma dimensão, é possível calcular a distribuição de energia cinética libertada (KERD) ^{76,79}. Nesse modelo, a ligação quebra se o correspondente modo interno dissociativo contiver mais energia que $(D + E_{\text{rev}})$. No entanto, a distribuição teórica calculada não coincide com a obtida experimentalmente no CH_3CO . Os trabalhos teórico-experimentais de

Körnig et al ^{78,80}, efectuados em vários sistemas poliatômicos conduzem à evidência de que a dissociação é governada pela disseminação energética sem restrições dinâmicas, tal como propõe a hipótese estatística, havendo por vezes, contribuição de mais que um modo interno para a KERD (caso do CH_3CO em que o modo de vibração angular também contribui, devido à diferença de geometria entre o ião e a molécula neutra). O acoplamento desses modos adicionais com o resto da molécula é por vezes ineficiente devido à frequência desses modos ser inferior ao modo dissociativo, o que dificulta a troca de energia durante o tempo de vida da espécie molecular excitada. A disseminação energética no resto da molécula é também por vezes incompleta, devido ao número de graus de liberdade internos envolvidos na transferência energética intramolecular ser inferior ao previsto teoricamente. Estes três efeitos explicam a discrepância da KERD experimental face à prevista pela teoria estatística. A disseminação completa de energia interna por todos os modos internos antes de ocorrer a dissociação ou, pelo contrário, a deposição de energia numa porção do espaço de fase vibracional (comportamento não estatístico), é em grande parte controlada pelo tempo de vida da espécie excitada face à velocidade de redistribuição da energia vibracional. Na teoria estatística, a transferência de energia vibrónica ocorre num tempo inferior ao tempo de dissociação devido a admitir-se um eficiente acoplamento dos modos internos introduzido pela anarmonicidade dos osciladores. Esta hipótese é contrária à aproximação de Born-Oppenheimer para os movimentos internos, que considera não haver acoplamentos entre os diversos modos vibracionais (o que é

válido na situação de osciladores harmónicos independentes) não podendo, pois, ocorrer relaxação intramolecular. Segundo esta aproximação harmónica, a dissociação dá-se quando o deslocamento face à posição de equilíbrio, atinge um valor superior a um certo comprimento crítico. A elevadas energias de excitação vibracional, os termos anarmónicos assumem particular importância, tornando-se a teoria estatística mais realista. Os termos anarmónicos não são desprezáveis acima de um certo limiar energético em que ocorre mudança entre um movimento interno regular periódico e um movimento estocástico caótico. Para o CF_3I esse limiar é de $\approx 6000 \text{ cm}^{-1}$ ⁸¹ e o tempo calculado para a redistribuição de energia intramolecular atinge próximo desse limiar o valor de 10^{-11} s ⁸².

Para estudar experimentalmente a relaxação vibracional intramolecular (IVR) devem-se usar técnicas que permitam depositar quantidades controláveis de energia numa região localizada do sistema poliatómico e num curto espaço de tempo. A fotodissociação usando impulsos laser rápidos tem sido a técnica mais difundida nestes últimos anos ⁸³, culminando com a possibilidade actual de usar impulsos ultra-rápidos ($\approx 10 \text{ fs}$) para estudar em tempo real a dissociação directa do CH_3I em termos do movimento do trem de ondas ao longo da coordenada de dissociação na superfície de potencial repulsiva ⁸⁴. A deposição rápida e localizada de energia por captura electrónica dissociativa ⁵² ou por colisão com partículas pesadas ^{78,85} são possibilidades exploradas recentemente, bem como experiências de activação química para situações em que a reacção química ocorre num curto espaço de tempo ⁸⁶.

Nesta dissertação explorou-se a possibilidade de usar as colisões de formação de pares de iões para efectuar a deposição de energia e, posterior transferência de energia intramolecular, antes de ocorrer a dissociação. A quantidade de energia depositada, E_D , será para um certo projectil alcalino, determinada a partir de (1.33), e então:

$$E_D = \Delta E - KER = I - EA_{ad} + D \quad (1.34)$$

Nos casos em que são acessíveis vários caminhos dissociativos alternativos, as razões entre a intensidade dos iões fragmentos produzidos, pode permitir uma comparação entre os tempos de relaxação vibracional intramolecular envolvidos e o tempo de dissociação. Se este último for muito lento comparado com os primeiros, a dissociação será do tipo estatístico, o que se manifestará em razões de intensidades próximas da unidade. O afastamento dessas razões em relação ao valor unitário deverá ocorrer, segundo a hipótese estatística, com o aumento da cadeia poliatômica. A energias próximas do limiar, e no caso do tempo de colisão não ser demasiado elevado, a transferência energética intramolecular processa-se, em geral, lentamente inviabilizando uma dissociação de tipo estatístico. Isto deve-se à existência de pouca excitação vibracional sendo, por conseguinte, fraco o acoplamento vibracional e a energia interna já não flui livremente entre os diversos modos internos. Além disso, a essas energias a relaxação não-radiativa para o estado fundamental é largamente favorecida.

Nas situações em que os vários caminhos dissociativos não são competitivos e em que se verifica afastamento ao valor unitário das

razões de produção iónica, não significa que haja violação da teoria estatística, pois as reacções de dissociação podem nesse caso ser provenientes de diferentes estados electrónicos não interactuantes ^{87,88}. Tal situação origina nos espectros de tempo de voo para a fotodissociação do iodobenzeno, dois picos distintos, devido à dissociação proveniente do estado electrónico excitado ocorrer mais rapidamente do que a dissociação originada no estado electrónico fundamental ⁸³.

São também de referir os casos em que existe barreira de isomerização (situada abaixo da barreira dissociativa) e que provocam um rearranjo nuclear no sistema poliatómico excitado antes de ocorrer a dissociação. Nesses casos, ambos os passos unimoleculares (isomerização e dissociação) podem ser tratados pela teoria estatística.

Quando a cadeia poliatómica se torna muito extensa, podem atingir-se tempos de relaxação longos em comparação com o tempo de dissociação. Nesse caso, é de prever disseminação energética apenas numa parte do sistema e a não aplicabilidade da teoria estatística. Para uma densidade de estados vibracionais suficientemente elevada poderá, então, aplicar-se a Regra de Ouro da teoria das perturbações dependentes do tempo, como alternativa à teoria do quase-equilíbrio ⁸⁹. No entanto, esse limite de alta densidade e fraco acoplamento de estados ressonantes com o contínuo, só é atingido em situações em que se produz elevada excitação vibracional. Na maior parte dos casos, existe acoplamento entre estados pouco afastados que se tornam mais importantes que outros acoplamentos e, então, o fenómeno é controlado pela

evolução temporal desses estados moleculares. Teorias recentes, apontam para o papel essencial desempenhado por ressonâncias isoladas no processo de transferência de energia intramolecular ^{90,91}. A dissociação de ligações remotas numa cadeia linear de diferentes osciladores Morse acoplados é um exemplo ilustrativo destas situações em que não se verifica comportamento estatístico e em que o maior número de dissociações ocorre para uma energia depositada que esteja em ressonância com uma das ligações intermédias da cadeia ⁹². No caso de dois estados ressonantes, a resolução da equação de Schrödinger a dois estados pela teoria das perturbações dependentes do tempo, conduz a uma redistribuição oscilatória de energia entre os dois estados, em função do tempo ⁹³.

Nesta dissertação, procurou-se também explorar o estudo das colisões de formação de pares de iões usando alvos poliatômicos cuja estrutura molecular manifeste "ressonância química" (recorde-se que este conceito foi introduzido pelos químicos para explicar as ligações envolvidas em conformidade com a Regra do Octeto de Lewis ⁹⁴). Trata-se de sistemas em que há deslocalização electrónica, como é o caso do grupo nitro e dos compostos aromáticos. Para o anel benzénico, existem cálculos clássicos fazendo uso de potenciais Morse, mostrando que quando a energia é inicialmente depositada numa das ligações C-H, ela distribui-se rapidamente por toda a molécula ⁹⁵, apontando para uma distribuição energética intramolecular de tipo estatístico. Em relação à transferência do electrão, a intuição física sugere que o tempo de migração deve ser comparável com os períodos de vibração intramoleculares, ou seja, inferior aos tempos de relaxação ⁹⁶.

Quando se usa um modelo de evolução temporal com um número discreto de estados, essa evolução tem sempre carácter periódico. No entanto, com o aumento do número de acoplamentos, devido ao aumento do número de átomos, a frequência aumenta e as amplitudes de probabilidade diminuem, ou seja, a transferência de energia torna-se menos eficiente ⁹⁶. A estabilização dos anéis aromáticos e a transferência de electrão intramolecular são exemplos de fenómenos explicáveis à luz da evolução temporal intramolecular. Feynman interpreta a "ressonância electrónica" no anel benzénico como uma situação de evolução temporal a n estados (sendo n o número de configurações possíveis) havendo efeito túnel entre eles ⁹³. Ainda segundo Feynman, quando uma cadeia linear infinita recebe um electrão adicional, obtem-se um estado estacionário para cada valor do vector de onda, sendo a energia do electrão apenas permitida numa banda $[E_0-2A, E_0+2A]$ em que E_0 é a energia que o electrão teria se não houvesse transição para os átomos vizinhos e A é a energia envolvida nessa transição.

A fotodissociação e a captura electrónica dissociativa por colisão com K^* , do CH_3I e do CF_3I são dois exemplos de dissociação directa em que as energias cinéticas libertadas são elevadas ^{83,85}. Devido à importância preponderante das forças repulsivas, o modelo do átomo espectador juntamente com o princípio da conservação do momento linear, é suficiente para explicar esses valores. Contudo, a dissociação do CF_3I induzida por colisão de formação de pares de iões conduz, como se verá no capítulo 6 desta tese, não apenas a I^- (na fotodissociação só existe este caminho dissociativo) mas também a F^- . Uma vez que na teoria estatística do

quase-equilíbrio, a constante de velocidade para a dissociação é dada por uma expressão de decaimento exponencial ⁷⁶, deverá ser possível estimar teoricamente as razões de produção dos fragmentos iónicos desde que se possam calcular os factores pré-exponencias para ambos os caminhos dissociativos. Fazendo variar a altura da barreira energética deve ser possível ajustá-la à razão de produção iónica experimental. Usando um modelo espectador de esferas rígidas e admitindo secções eficazes de tipo Arrhenius ⁷⁵, torna-se viável estimar a razão de produção iónica em função da energia de colisão, por ajuste aos resultados experimentais ⁹⁷.

1.4.3. - Dissociação em Colisões com Alvos Moleculares Orientados

Experiências de colisões de átomos alcalinos com moléculas orientadas de CF_3I têm mostrado que a formação do iodeto alcalino e de I^- são possíveis, embora com menor secção eficaz, mesmo quando o ataque do átomo alcalino se efectua do lado do grupo CF_3 ⁹⁸. Contudo, em colisões com moléculas orientadas de CH_3I , a reactividade não ocorre nessa situação ⁹⁹. A secção eficaz de formação de pares de iões é, pois, sempre favorecida para ambas as moléculas quando o ataque é do lado do átomo de iodo. Tendo em conta que a polaridade do CF_3I é oposta à do CH_3I ¹⁰⁰, terá de se concluir que o salto electrónico não é governado pela polaridade do alvo molecular.

Nas experiências com moléculas orientadas de CF_3I , a dinâmica é do tipo "arrastamento" quando o ataque se dá ao grupo CF_3 , e é do tipo "ricochete" quando o ataque se efectua ao átomo de iodo. Por outro lado, quando o ataque se dá ao grupo CF_3 a dispersão de arrastamento na direcção principal é menor no caso de se usar CF_3Br do que quando se usa CF_3I ¹⁰¹. Vários autores têm explicado a dinâmica de arrastamento nestas moléculas através de um modelo que pressupõe a existência de migração electrónica intramolecular antes de ocorrer a dissociação ^{102,103,104}. No entanto, devido à existência de mais do que um modo dissociativo (como se constata das medidas apresentadas no cap. 6 desta tese, em que se refere a produção de alguns iões F^- , e também em experiências de fotodissociação ¹⁰⁵) haverá falha da aproximação de Franck-Condon

num modelo unidimensional, podendo ocorrer efeito túnel. Uma outra explicação alternativa é dada por Brooks et al ⁹⁸ ao verificar que o efeito de orientação desaparece acima de $E_{CM}=15$ eV e que o limiar de formação de pares de iões é inferior no caso do ataque se dar ao iodo, do que quando ele se dá ao grupo CF_3 . Seria de esperar que a alta energia a orientação fosse mais importante, já que pode não haver tempo para a molécula rodar. No entanto, o facto de se verificar o contrário pode, segundo Brooks, explicar-se com base num modelo unidimensional (visto que o produto negativo maioritário é o ião I^-) em que tal como no CH_3I , a dissociação ao efectuar-se em menos tempo que o período rotacional provoca ejeção do ião I^- na direcção da ligação C-I. Assim, a grandes distâncias, o salto electrónico é independente da orientação mas, à medida que K^+ se separa do ião negativo, o electrão pode saltar de novo para o K^+ . Quando o ataque se efectua do lado do átomo I, o ião I^- será ejectado para trás em direcção ao K^+ que se aproxima. Isto aumenta a velocidade relativa dos dois iões, baixando a probabilidade de reneutralização e daí que o salto electrónico pareça favorecer o lado I da molécula, pois quando o ataque se processa do lado do grupo CF_3 passa-se exactamente o contrário.

Embora o LUMO esteja preferencialmente localizado em I, o electrão é transferido no caso de grandes r_c 's para toda a molécula, independentemente da orientação. Contudo, a pequenos r_c 's a transferência do electrão já dependerá da orientação, sendo por conseguinte propícia a transferência quando o ataque se dá ao átomo I. Quando o ataque é ao CF_3 , pode não se efectuar a reacção química, pois o ião K^+ pode não atingir o átomo halogénico a tempo

para reagir. O facto do raio de cruzamento estimado no caso do CF_3Br ser inferior ao do CF_3I ¹⁰¹ explica, com base neste modelo, a maior dispersão de arrastamento verificada no caso do CF_3I em relação à do CF_3Br ¹⁰¹.

À medida que E_{CM} aumenta, a velocidade transmitida ao I^- na dissociação terá um papel de menor importância face à velocidade relativa de colisão e então, o efeito orientacional torna-se menos importante.

Considerando a electroafinidade vertical igual para ambas as orientações, as probabilidades de Landau-Zener correspondentes a cada orientação apenas variam no valor da velocidade radial. Assim, sendo R a razão entre essas duas probabilidades, uma representação de $(\ln R)$ vs $(1/E_{\text{CM}})$ dará uma relação linear cujo declive permitirá obter v^* se for conhecido Δv (diferença entre as velocidades radiais). Ora, para as moléculas CH_3I e CF_3I foi medido, como já se referiu, o KER obtido em colisões com K^* , e consequentemente, fica conhecido o valor de Δv . Então, uma vez conhecido v^* e a electroafinidade vertical, pode determinar-se o raio de cruzamento. Verifica-se, então, que $r_{c1} \approx r_{c2}$ no caso do CH_3I mas $r_{c2} > r_{c1}$ no caso do CF_3I . Portanto, a uma certa energia E_{CM} , e considerando o potencial repulsivo idêntico em ambos os iões progenitores, a distância C-I aumenta mais para o CF_3I^- do que para o CH_3I^- . Assim, um mecanismo a dois passos (salto electrónico seguido de dissociação) ajusta-se melhor ao CF_3I do que ao CH_3I . Neste último, a dissociação não pode ser considerada um processo independente. Este modelo unidimensional permite, portanto, explicar o facto de não existir dispersão de arrastamento na direcção principal para o

caso do CH_3I , enquanto que no CF_3I esse tipo de dispersão ocorre quando o ataque do átomo projectil se efectua do lado do grupo CF_3 . Na realidade, neste último caso e a baixa energia de colisão, a velocidade relativa entre K^+ e I^- diminui menos para o caso do CF_3I , e portanto, a probabilidade de reneutralização diminui mais para o CF_3I do que para o CH_3I .

2 - Estudo do Movimento Vibracional no Ião Molecular Negativo e sua Influência nas Secções Eficazes de Formação de Pares Iões

2.1. - Introdução

Em espectroscopia e dinâmica molecular muitas situações ocorrem, nas quais é importante conhecer o modo como a distância internuclear varia com o tempo num estado electrónico final. Esse estado final pode corresponder a um sistema diatómico (ou até poliatómico que dissocie em dois fragmentos principais) iónico ou neutro, sendo descrito por um potencial de Morse. Exemplos de situações deste tipo encontram-se em várias técnicas espectroscópicas como a foto-absorção, foto-ionização ¹⁰⁶ e ionização por impacto electrónico de moléculas ¹⁰⁷, bem como a formação de iões negativos quer por captura electrónica ⁵², quer por colisão com átomos alcalinos ^{12,13}.

As situações de excitação vibrónica por foto-absorção, foto-ionização, ionização por impacto electrónico e captura electrónica são todas bem descritas aplicando o modelo de Franck-Condon. De facto, a excitação é directa, ao contrário da excitação que ocorre quando estão envolvidos cruzamentos de curvas de potencial. Nestas situações, a linha de cruzamento é atravessada duas vezes ¹³ e entre elas o sistema pode evoluir ao longo de uma hipersuperfície de potencial. Além disso,

em ambos os casos, a transição é rápida com relação ao movimento nuclear. Portanto, do ponto de vista clássico, tanto a posição como o momento dos núcleos não variam durante a excitação. Por forma a calcular-se, por exemplo, na fotoionização ou na ionização por impacto electrónico a população vibracional da molécula no estado final, torna-se necessário efectuar um cálculo quântico de Franck-Condon. Mas, esta situação muda drasticamente se a molécula for excitada electronicamente na colisão, e em que nessa excitação intervenha um cruzamento de curvas de potencial. Nesse caso, têm de se considerar várias escalas de tempo antes de se escolher um modelo que descreva a colisão ¹³. Em primeiro lugar, considerando que a molécula está inicialmente no seu estado vibracional fundamental, pode-se definir um tempo de colisão para a excitação t_{exc} , que é o tempo que o sistema necessita para passar pelos cruzamentos com a família de estados excitados vibrónicos para os quais os factores de Franck-Condon não são desprezáveis. Se t_{exc} for maior que o período vibracional do estado final, t_{vib} , então deve-se aplicar o modelo de Bauer- Fisher - Gilmore (BFG) ¹⁰⁶. Este modelo é um método TSH simplificado, usando superfícies vibrónicas diabáticas, onde cada cruzamento vibrónico é tratado independentemente dos outros e tem uma largura estática característica finita ²⁸. Se por outro lado, $t_{exc} \ll t_{vib}$, pode considerar-se que tem lugar uma transição vertical para o estado excitado, significando isso que o trem de ondas Gaussiano inicial é projectado sobre a superfície superior de energia potencial. Para esta última situação, pode usar-se um modelo de Franck-Condon ⁵⁰, pois é

possível mostrar que em geral, o trem de ondas é dispersado de forma suficientemente lenta para ser identificado com uma partícula clássica. Isto foi discutido extensivamente por Klomp, Spalburg e Los ⁶⁶. Em geral, o modelo BFG aplica-se a colisões sub-térmicas, enquanto que uma descrição clássica é mais apropriada a velocidades de colisão intermédias.

Se a linha de cruzamento for atravessada adiabaticamente na aproximação, então é induzido movimento vibracional na molécula. Visto que a localização da linha de cruzamento depende fortemente da distância internuclear na molécula, é essencial calcular esta distância em função do tempo, de forma a prever a localização da linha de cruzamento na trajectória de saída. Se o movimento rotacional da molécula for desprezado, é possível obter uma solução analítica do seu movimento vibracional assumindo a existência de um potencial do tipo Morse. Em geral, a variação da distância internuclear com o tempo, após a transição vertical, tem sido calculada por solução numérica da equação de movimento ^{107,108}. Neste capítulo, as soluções analíticas obtidas para essa equação permitem elucidar o comportamento da ligação molecular. Os resultados obtidos são aplicados a alguns exemplos característicos de excitação vibrónica em colisões átomo-molécula. Foram também obtidas expressões analíticas para secções eficazes de formação de pares de iões em colisões com alvos moleculares.

2.2.- Modelo

Neste tratamento analítico para a dependência funcional da distância internuclear com o tempo, após se efectuar a transição electrónica vertical, considera-se que o estado electrónico final pode ser descrito por um potencial de Morse,

$$V(x) = D \{ [1 - \exp(-\beta x)]^2 \} \quad (2.1)$$

com $x = R - R_e$ sendo R é a distância internuclear; R_e , D e β representam, respectivamente a distância internuclear de equilíbrio, a energia de dissociação e β o parâmetro exponencial relacionado com a frequência ω do oscilador através de:

$$\beta = 1.356 \times 10^{-3} \omega \sqrt{\mu_M/D} \quad (2.2)$$

com β expresso em \AA , D em eV, ω em cm^{-1} e μ_M (massa reduzida do oscilador) em u.m.a.

Após se efectuar uma transição electrónica vertical a partir do estado inicial, a qual se considera ter lugar para $R=R_0$ no instante $t=0$, pode-se escrever, devido ao princípio da conservação de energia que

$$\frac{1}{2} \mu_M \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 = V_0 - V(x) = D \{ 2y - y^2 - 2y_0 + y_0^2 \} \quad (2.3)$$

onde μ é a massa reduzida da molécula que consiste em duas partículas,

$$x_0 = R_0 - R_e \quad , \quad V(x_0) = V_0 \quad , \quad y = \exp(-\beta x) \quad (2.4)$$

e

$$y_0 = \exp(-\beta x_0) . \quad (2.5)$$

A partir de (3) podemos escrever:

$$\frac{dy}{dt} = -\beta y \frac{dx}{dt} \quad (2.6)$$

Então,

$$\frac{dy}{dt} = -\beta y \sqrt{\frac{2D}{\mu_M} (2y - y^2 - 2y_0 + y_0^2)} \quad (2.7)$$

A integração da equação (2.7) conduz a três diferentes soluções analíticas consoante o valor de V_0 for maior, inferior ou igual a D . Isto resulta do facto do integral

$$\int (y \sqrt{2y - y^2 - 2y_0 + y_0^2})^{-1} dy \quad (2.8)$$

possuir três soluções exactas diferentes, consoante o sinal da constante $(\frac{V_0}{D} - 1)$ ou por outras palavras, dependendo da região para onde a

transição tem lugar: acima, abaixo ou no próprio limite de dissociação.

De facto, para $V_0 < D$,

$$\int (y\sqrt{2y-y^2-2y_0+y_0^2})^{-1} dy = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{V_0}{D}}} \left\{ \arcsin \left[\frac{y + (\frac{V_0}{D} - 1)}{y \sqrt{\frac{V_0}{D}}} \right] \pm \frac{\pi}{2} \right\} \quad (2.9)$$

o sinal \pm corresponde a $R_0 > R_e$ e $R_0 < R_e$, respectivamente;

para $V_0 = D$,

$$\int (y\sqrt{2y-y^2-2y_0+y_0^2})^{-1} dy = -y^{-1} \sqrt{2y-y^2} \quad (2.10)$$

para $V_0 > D$.

$$\begin{aligned} \int (y\sqrt{2y-y^2-2y_0+y_0^2})^{-1} dy = & - \frac{1}{\sqrt{\frac{V_0}{D} - 1}} \left\{ \ln \left[2 + \frac{[2(y_0^2-2y_0+\sqrt{(y_0^2-2y_0)(y_0^2-2y_0+2y-y^2)})]}{y} \right] \right. \\ & \left. - \ln \left[2 + \frac{2(y_0^2-2y_0)}{y_0} \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Pode então mostrar-se que a variação da distância internuclear com o tempo é representada por uma das três seguintes funções $R(t)$:

1) Para $V_0 < D$

$$R(t) = R_e \pm \frac{1}{\beta} \left\{ \ln \left[1 - \sqrt{\frac{V_0}{D}} \cos \left(\beta t \sqrt{\frac{2(D-V_0)}{\mu_M}} \right) \right] - \ln \left(\frac{D-V_0}{D} \right) \right\} \quad (2.12)$$

onde o sinal \pm corresponde a $R_0 > R_e$ e $R_0 < R_e$, respectivamente;

2) Para $V_0 = D$

$$R(t) = R_e + \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{1}{2} + \beta^2 \frac{D}{\mu_M} t^2 \right) \quad (2.13)$$

3) Para $V_0 > D$

$$R(t) = R_e + \frac{1}{\beta} \left\{ \ln \left[\sqrt{\frac{V_0}{D}} \cosh \left(\beta t \sqrt{\frac{2(V_0-D)}{\mu}} \right) - 1 \right] - \ln \left(\frac{V_0-D}{D} \right) \right\} \quad (2.14)$$

A solução encontrada para $V_0 > D$ conduz à dissociação da ligação no oscilador de Morse, enquanto que a solução correspondente ao caso $V_0 < D$, tem por seu turno, um comportamento periódico que não conduz à quebra dessa ligação. A solução particular $V_0 = D$ conduz ao limite dissociativo do estado final, com velocidade zero.

2.3. - Discussão

O modelo simples mencionado na secção anterior, tem em conta as diferentes situações encontradas após a transição. Como exemplo da aplicação deste modelo, é de referir o caso da formação de iões moleculares negativos por colisão com átomos alcalinos rápidos em que há transferência de electrão ¹³. Escolheu-se este tipo de interacção porque em comparação com as colisões de captura electrónica, onde a formação de iões negativos tem lugar apenas a energias situadas acima do estado vibracional inicial, aqui ela pode dar-se a qualquer das energias correspondentes à sobreposição desse estado com o estado do ião negativo. Situações semelhantes ocorrem tanto na ionização positiva como na excitação ou desexcitação de moléculas.

Como foi referido no sub-capítulo 1.2, a transferência de electrão em colisões átomo-molécula é devida a um cruzamento das superfícies de potencial $M+XY$ e M^++XY^- , onde M representa um átomo (alcalino) com um baixo potencial de ionização, e XY é uma molécula diatómica electronegativa. Embora a grandes distâncias átomo-molécula a superfície iónica se situe acima da covalente, devido ao potencial de Coulomb existe uma distância r_c , a distância (ou linha) de cruzamento, onde as duas superfícies de potencial se cruzam. A distâncias mais pequenas, a superfície iónica é a superfície de potencial mais baixa e portanto, estável. Apesar do anião molecular livre ser, em certos casos, instável com relação à auto-libertação do electrão, no complexo de

colisão ele é, por vezes, estabilizado a distâncias inferiores a r_c devido à interacção atractiva com o ião positivo.

No caso de transferência de electrão em colisões átomo-molécula a função $R(t)$ é extremamente importante. Ela determina a distância de cruzamento das curvas de potencial iónica e covalente onde a transição electrónica ocorre. Além disso, influencia a secção eficaz porque a quantidade de iões negativos formados depende fortemente da extensão da ligação dos alvos moleculares ^{49,50}. Este efeito exerce também uma forte influência na forma das secções eficazes diferenciais aumentando a contribuição iónica ^{13,62}.

Para analisar este modelo podem considerar-se exemplos de transferência electrónica para $V_0 < D$, $V_0 = D$ e $V_0 > D$. Consequentemente foram escolhidas moléculas adequadas para evidenciar cada um destes comportamentos. Por exemplo, para a situação $V_0 < D$, o oxigénio é um bom exemplo. De facto, considerando uma transição vertical a partir do estado fundamental e ocorrendo à distância de equilíbrio, para o estado fundamental do ião molecular O_2^- , descrito por um potencial de Morse, calculou-se a curva $R(t)$ apresentada na Fig.2.1.

Tal como o previsto ela mostra que o ião negativo é formado num estado ligado e se comporta como um oscilador harmónico. De facto, quando $V_0 \ll D$ obtem-se após expansão em série que

$$R(t) \approx R_e \pm \frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{V_0}{D}} \cos \left(\beta t \sqrt{\frac{2D}{\mu_M}} \right) \quad (2.15)$$

onde tal como anteriormente + e - correspondem a $R_0 > R_e$ e $R_0 < R_e$ respectivamente. Esta expressão corresponde à solução para o oscilador harmónico linear com uma frequência igual à obtida a partir de uma expansão em série de Taylor do potencial de Morse, desprezando os termos anarmónicos, isto é, quando a amplitude das oscilações é pequena.

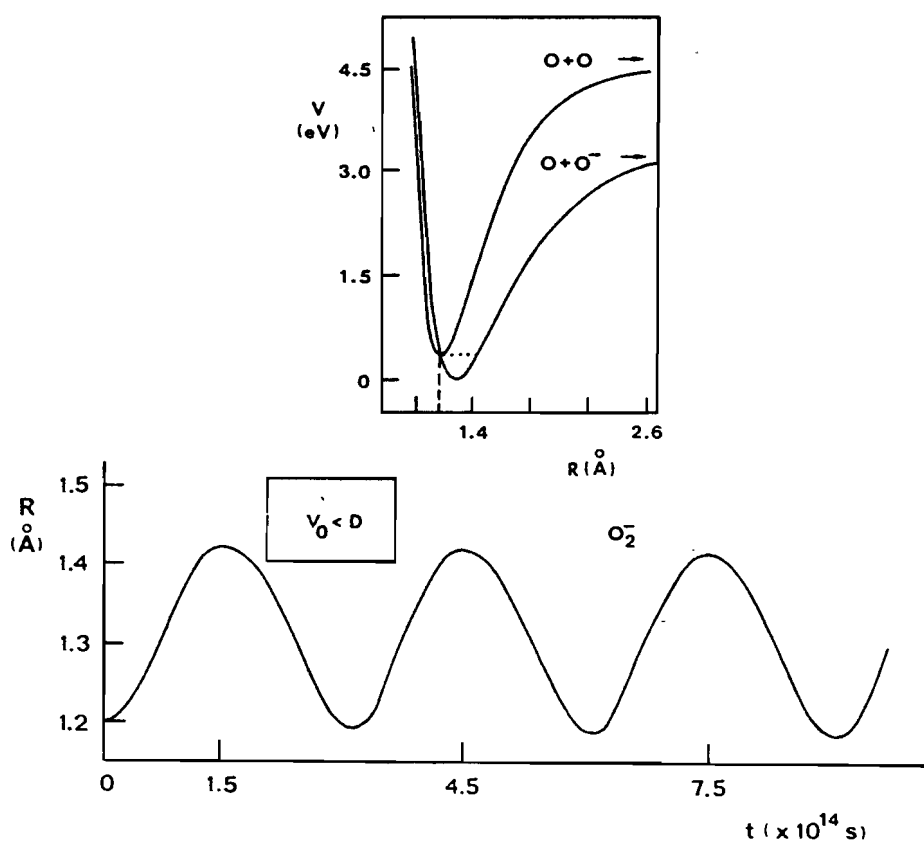


Fig. 2.1

Função $R(t)$ para o potencial de Morse de O_2^- após uma transição vertical a partir da distância de equilíbrio do estado fundamental do O_2 . Os valores de D , β , R_e e R_0 para o O_2^- e O_2 foram extraídos das refs. 107 e 109. A distância a que ocorre a transição vertical é representada a tracejado.

A amplitude é igual a $\frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{V_0}{D}}$, ou seja, o desvio inicial a partir da posição de equilíbrio. De facto, em geral para $t=0$ obtem-se,

$$R_0 = R_e - \frac{1}{\beta} \ln \left(1 \mp \sqrt{\frac{V_0}{D}} \right) \approx R_e \pm \frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{V_0}{D}} + \frac{V_0}{2\beta D} \pm \dots \quad (2.16)$$

e em primeira aproximação reencontra-se o comportamento harmónico. O segundo termo da expressão introduz já a anarmonicidade.

O comportamento periódico também ocorre no caso do iodo molecular mas agora com um período vibracional mais elevado (Fig.2.2). De facto, neste caso a situação $V_0 \ll D$ não é válida para uma transição que ocorra à distância de equilíbrio da molécula. A evidência do efeito de anarmonicidade é aqui claramente demonstrada e apenas a solução (2.12) descreve a oscilação correctamente.

Nalguns alvos moleculares, o ião pai é formado principalmente na parte repulsiva do potencial de Morse o qual corresponde a $V_0 > D$ e portanto à solução (2.14). Tal é o caso do CCl_4 onde existe uma situação dissociativa a qual está representada no gráfico da Fig.2.3. Embora se trate de um ião poliatómico, o facto de ele dissociar em $\text{CCl}_3 + \text{Cl}^-$ numa % superior a 98%, permite considerá-lo como diatómico ⁶² e aplicar em tais casos a mesma análise para o modo molecular que sofre a extensão.

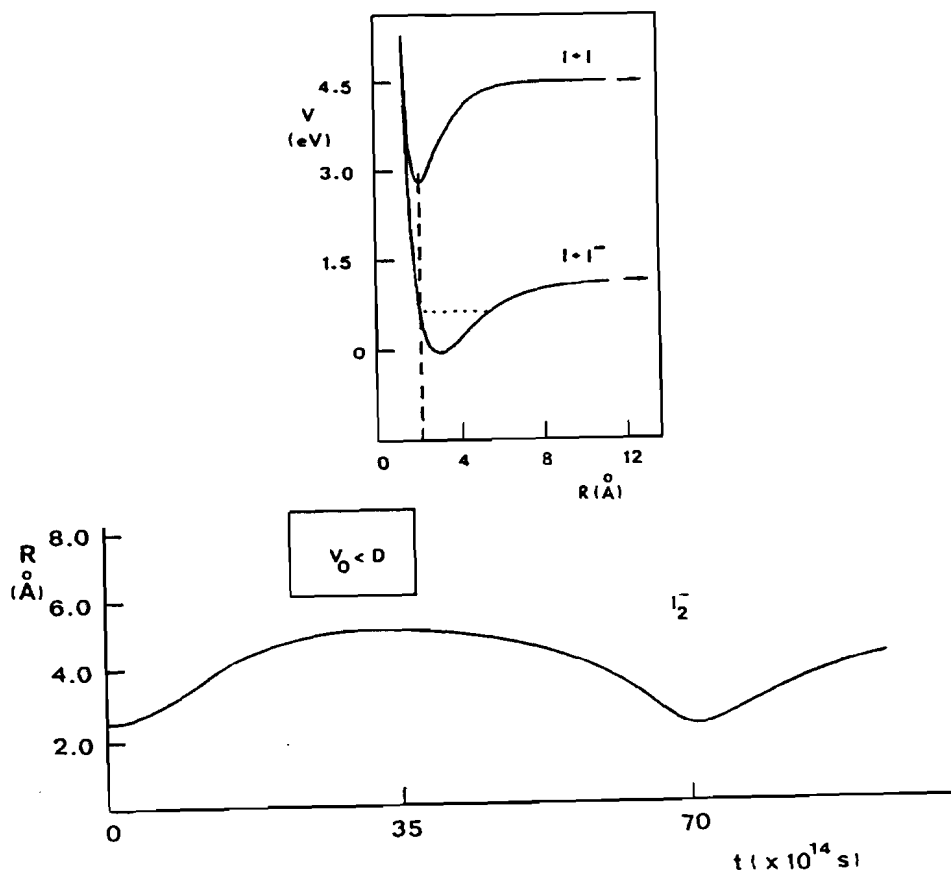


Fig. 2.2

Função $R(t)$ para o potencial de Morse do I_2^- . Os valores de D , β , R_e e R_0 para I_2^- e I_2 foram extraídos das refs. 21 e 108. Ver legenda da Fig. 2.1.

É difícil encontrar uma molécula que corresponda exactamente ao caso limite $V_0 = D$. Contudo, pode considerar-se a possibilidade de uma transição numa determinada molécula a uma

distância diferente da distância de equilíbrio e em que $V_0 (R_0) = D$. Este caso limite é ilustrado na Fig.2.4, para o ião negativo do oxigénio formado numa transição vertical que ocorra à distância internuclear de 0.97\AA . É um caso particular em que ambas as soluções (2.12) e (2.14) dão o mesmo resultado na condição de $V_0 \rightarrow D$. De facto, expandindo o argumento do logaritmo em (2.12) e (2.14) quando $V_0 \rightarrow D$, obtem-se a solução (2.13).

O comportamento assintótico destes dois últimos casos, isto é, as soluções (2.13) e (2.14) para $V_0 \geq D$, quando os tempos são muito elevados, é descrito por:

$$R(t) \approx R_e + \frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{\sqrt{\frac{V_0}{D}}}{2\left(\frac{V_0}{D} - 1\right)} \right] + \sqrt{\frac{2(V_0 - D)}{\mu_M}} t \quad (2.17)$$

para $V_0 > D$, e

$$R(t) \approx R_e + \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{\beta^2 D t^2}{\mu} \right) \quad \text{para } V_0 = D. \quad (2.18)$$

A distância internuclear, $R(t)$ aumenta linearmente com o tempo para $V_0 > D$ e com $(\ln t)$ para $V_0 = D$. No primeiro caso, o coeficiente é a velocidade assintótica.

A análise das funções $R(t)$ mostra que elas têm um ponto de inflexão quando é ultrapassada num certo instante de tempo, t_{inf} , a distância de equilíbrio R_e , o qual é dependente dos parâmetros que determinam a forma do fosso de potencial entre R_0 and R_e . Os valores

de tempo aos quais a inflexão ocorre em cada uma das três soluções, para $V_0 < D$, $V_0 = D$ and $V_0 > D$, são os seguintes:

$$\frac{\arccos(\sqrt{\frac{V_0}{D}})}{\beta\sqrt{\frac{2(D-V_0)}{\mu_M}}}, \quad \sqrt{\frac{\mu_M}{2\beta^2 D}}, \quad \frac{\operatorname{arcosh}(\sqrt{\frac{V_0}{D}})}{\beta\sqrt{\frac{2(V_0-D)}{\mu_M}}} \quad (2.19)$$

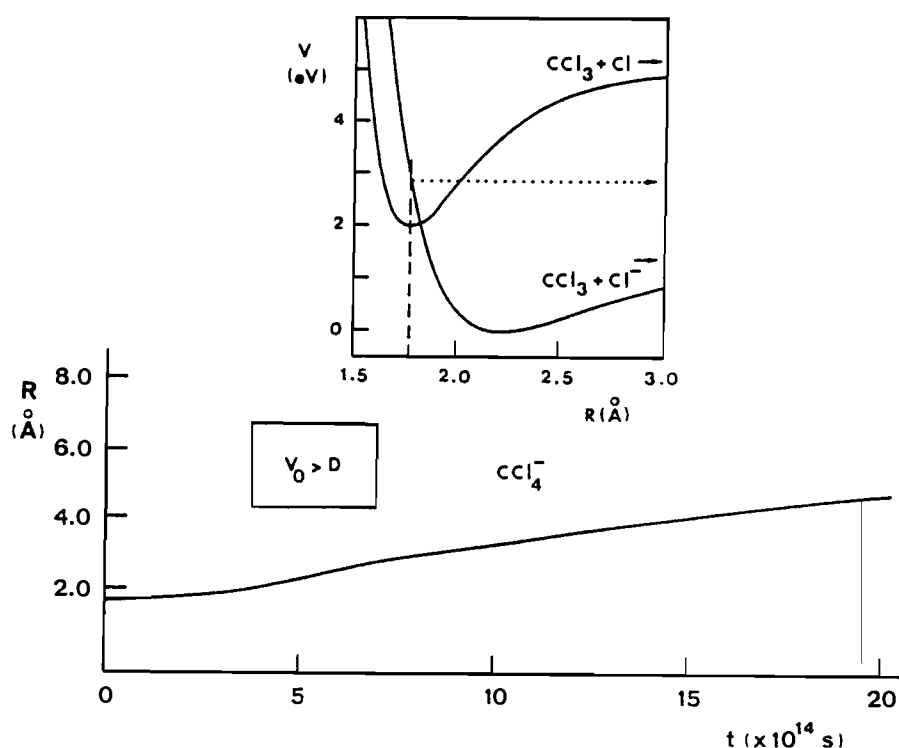


Fig. 2.3

Função $R(t)$ para o potencial de Morse do CCl_4^- . A variável R corresponde à separação $\text{CCl}_3 - \text{Cl}$. Os valores de D , β , R_e e R_0 para $\text{CCl}_3 - \text{Cl}^-$ e $\text{CCl}_3 - \text{Cl}$ foram retirados das refs. 62 e 109. Ver legenda da Fig. 2.1.

Os valores de tempo correspondentes aos pontos de inflexão para $V_0 < D$ e $V_0 > D$ convergem para o do caso $V_0 = D$ quando em ambas as situações se faz $V_0 \rightarrow D$. A comparação deste tempo (em que o comprimento da ligação se torna superior à posição de equilíbrio) com o tempo de colisão, é relevante como critério para determinar a energia de colisão à qual o ião molecular pode ser considerado "congelado". Como se pode constatar, para $V_0 \ll D$ o tempo de inflexão do potencial de Morse pode ser comparado com o período de vibração do oscilador harmónico correspondente, isto é, um quarto do período vibracional deste oscilador. O primeiro é em geral mais pequeno que o segundo, tornando-se igual no limite $V_0 \rightarrow 0$.

Representando num só gráfico os tempos de inflexão em função de V_0/D , para um oscilador de Morse hipotético com $\beta = \mu_M = 1$ (vide Fig.2.5), verifica-se que para $V_0 = D$, o tempo de inflexão é da ordem de $2/\pi$ vezes o período de vibração do oscilador harmónico correspondente.

Para uma determinada molécula e para tempos muito inferiores aos que correspondem ao ponto de inflexão, as três soluções $R(t)$ têm aproximadamente um mesmo comportamento quadrático, apesar do valor inicial R_0 . De facto, no caso limite de tempos muito curtos ($t \rightarrow 0$) nas três soluções (2.12), (2.13) e (2.14) tem-se que

$$R(t) \approx R_0 \pm \sqrt{\frac{V_0}{D}} \left(1 \pm \sqrt{\frac{V_0}{D}} \right) \frac{\beta D}{\mu_M} t^2 \quad (2.20)$$

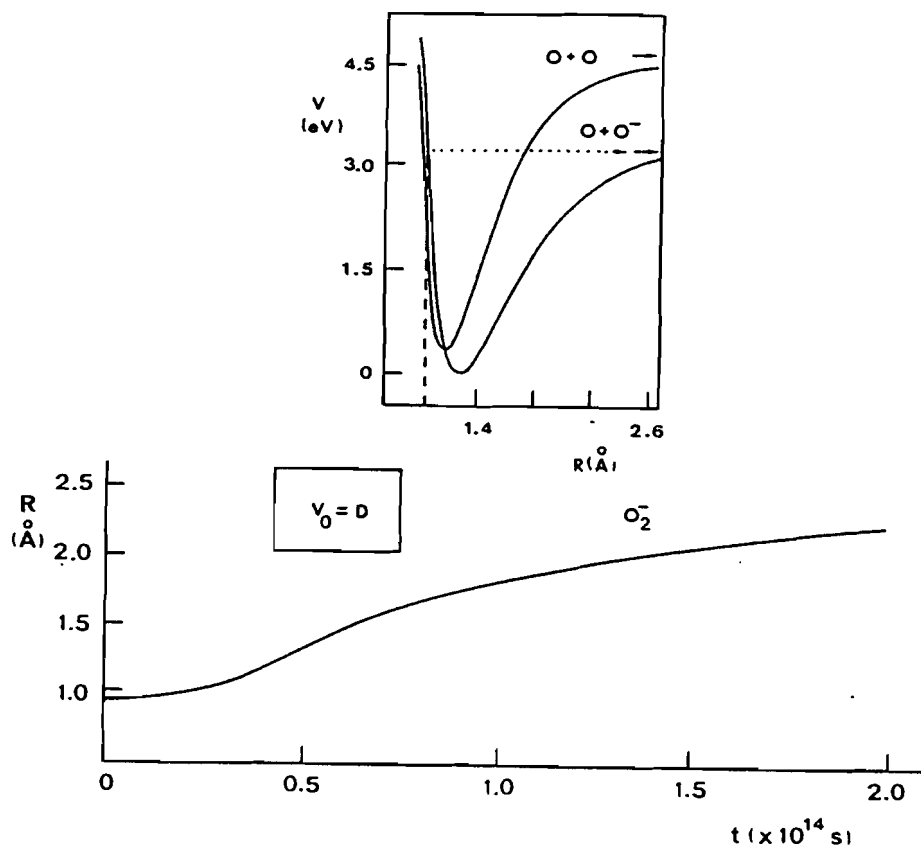


Fig. 2.4
Função $R(t)$ para o potencial de Morse do O_2^- após uma transição vertical a partir do estado fundamental do O_2 ocorrendo a uma separação internuclear de 0.97 \AA . Ver legenda da Fig. 2.1.

Para $V_0 < D$ ambos os sinais \pm se usam correspondendo a $R_0 < R_e$ e $R_0 > R_e$ respectivamente. Para $V_0 > D$ apenas o sinal $+$ aparece pois ele deve corresponder sempre a $R_0 < R_e$. Quando $t \rightarrow 0$ para $V_0 = D$ obtém-se a solução (2.13). Este comportamento universal traduz um movimento inicial uniformemente acelerado com velocidade inicial

nula, e cuja aceleração, a , é dada pelo dobro do factor que multiplica t^2 na expressão (2.20). O módulo da força inicial sentida pelo oscilador de Morse no momento da transição é, portanto,

$$F = 2\beta D \sqrt{\frac{V_0}{D}} \left(1 \pm \sqrt{\frac{V_0}{D}}\right) \quad (2.21)$$

que corresponde ao valor da derivada de V no ponto R_0 .

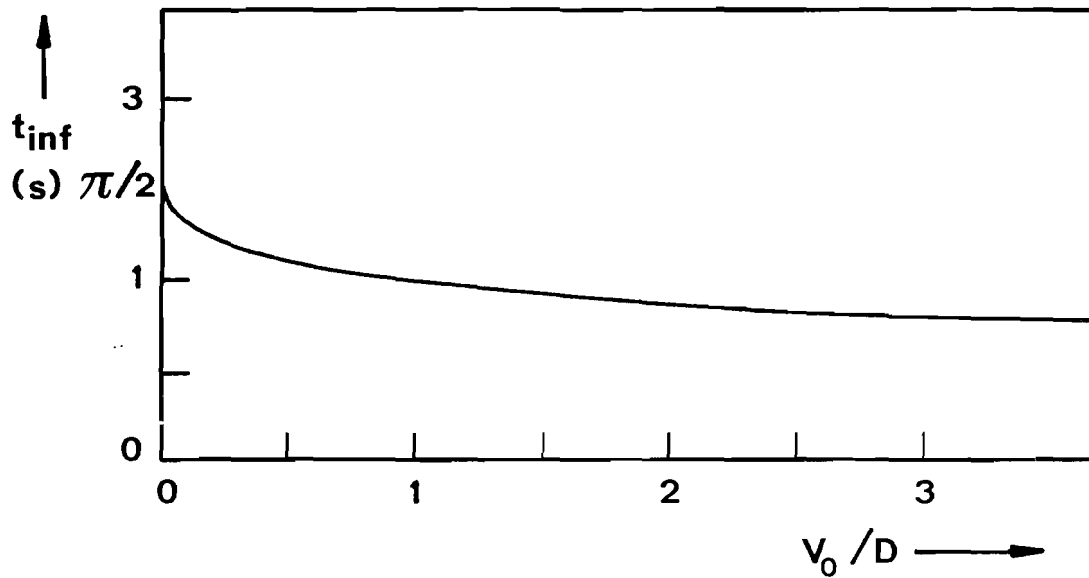


Fig. 2.5
Representação de t_{inf} em função de V_0/D

No caso limite de uma transição ocorrer à distância internuclear de separação ($x_0 = R_0 - R_e = 0$) do estado final verifica-se que o integral (2.8) tem uma singularidade. Ela corresponde à situação $V_0 = 0$, e portanto, usando-a na equação periódica (2.12) vê-se que $R(t)$ mantém um valor constante igual a R_e ao longo do tempo. Isto corresponde à

descrição clássica de uma situação que deve ser quânticamente descrita.

Do ponto de vista estritamente clássico este modelo é válido, sempre que a transição vertical ocorra para a região do contínuo ou do quasi-contínuo dos estados vibracionais do estado electrónico final. Ele não é válido para uma transição ocorrendo próximo da distância de equilíbrio de um estado final ligado, a qual implica uma descrição quântica.

2.4. - Secções Eficazes de Formação de Pares de Iões

Como já se referiu, o conhecimento da variação da distância internuclear no tempo permite, por sua vez, conhecer o tipo de variação temporal da distância a que ocorre o segundo cruzamento, no caso das trajectórias iónicas. Isto pode permitir obter expressões analíticas para as secções eficazes de formação de pares de iões em colisões com alvos moleculares. Começando por testar o sinal de x_0 e comparar V_0 com D , fica-se a conhecer a solução $R(t)$ correspondente. Uma vez que a electroafinidade molecular $EA(R)$ é definida a uma certa distância R , pela diferença energética entre a curva de Morse da molécula neutra e a curva de Morse do ião negativo, obtem-se atendendo à Fig.1.7 que:

$$EA(R) = [g_n(R)]^2 - 2g_n(R) + 2g(R) - [g(R)]^2 + EA_f \quad (2.22)$$

com

$$g_n(R) = \exp [-\beta_n (R-R_{en})] \quad (2.23)$$

$$g(R) = \exp [-\beta (R-R_e)] \quad (2.24)$$

onde EA_f é a electroafinidade adiabática do fragmento negativo, obtido após a dissociação, e R_{en} , β_n , D_n são os três parâmetros de Morse para a molécula neutra.

A transição dá-se em $R = R_0 = R_{en}$ para $t=0$. Supondo agora que é possível considerar, num tratamento exclusivamente clássico que $R_0 \rightarrow R_e$ a situação simplifica-se, pois fica:

$$g_n(R) \approx 1 \quad ; \quad g(R) \approx 1 - \beta(R-R_e) \quad ; \quad EA(R) \approx -\beta^2 (R-R_e)^2 + EA_f$$

Substituindo em $g(R)$ a variável R , pela solução $R(t)$ correspondente, obtém-se em unidades atómicas:

$$EA(t) \approx -\beta^2 [R(t)-R_e]^2 + EA_f \quad (2.25)$$

e, em primeira aproximação

$$r_c(t) \approx 1/\{I-EA_f + \beta^2 [R(t)-R_e]^2\} \quad (2.26)$$

O primeiro cruzamento é obtido fazendo $t=0$:

$$r_{c1} = r_c(t=0) \approx 1/\{I-EA_f + \beta^2 (R_0-R_e)^2\} \quad (2.27)$$

porque $R(t=0) = R_0$.

Na aproximação de trajectórias rectilíneas, a variação da distância projectil-alvo com o tempo, $r(t)$, pode ser obtida através da expressão (1.20), em que $v = \sqrt{2E_{CM}/\mu_M}$, e portanto, é possível determinar o tempo t_2 para o qual $r_c(t) = r(t)$. Assim, para um parâmetro de impacto médio dado por

$$b \equiv b_{ef} = r_{c1}/\sqrt{2} \quad (2.28)$$

e recorrendo à resolução da equação $r_c(t_2) = r(t_2)$, ou seja,

$$r_{c1}^2/2 + (vt_2)^2 = r_c^2(t_2) \quad (2.29)$$

em ordem a t_2 , o tempo a que tem lugar o segundo cruzamento será estimado por (vide Fig. 2.6):

$$[r_{c1}/(v\sqrt{2})] + t_2 \quad (2.30)$$

A velocidades suficientemente elevadas de forma a que se possa considerar desprezável o efeito da extensão do modo interno dissociativo o segundo cruzamento dá-se numa zona de pequenos

tempos, na qual como já se viu, o comportamento de $R(t)$ é quadrático, e então, atendendo à expressão (2.20) fica:

$$1/r_c(t) \approx 1/r_{c1} + \beta^2 k_1^2 t^4 \pm 2 \beta^2 k_1 t^2 (R_0 - R_e) \quad (2.31)$$

onde
$$k_1 = \pm \sqrt{\frac{V_0}{D}} \left(1 \pm \sqrt{\frac{V_0}{D}} \right) \frac{\beta D}{\mu_M}.$$

Para energias de colisão mais baixas em que a extensão da ligação molecular após a transição electrónica é muito efectiva, e numa situação em que $V_0 > D$, o segundo cruzamento r_{c2} , ocorrerá numa zona de tempos em que o comportamento de $R(t)$ é linear, de acordo com a expressão (2.17). Então, neste caso, fica:

$$1/r_c(t) \approx I - EA_f + \beta^2 k_2^2 t^2 \quad (2.32)$$

onde

$$k_2 = \frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{\sqrt{\frac{V_0}{D}}}{2\left(\frac{V_0}{D} - 1\right)} \right] + \sqrt{\frac{2(V_0 - D)}{\mu_M}}$$

Os valores de r_{c1} e de r_{c2} obtidos nos dois casos analisados podem ser usados para calcular as probabilidades de Landau-Zener ao primeiro e segundo cruzamentos, respectivamente p_1 e p_2 . Nas situações em que o segundo cruzamento se dá a grandes distâncias e o primeiro cruzamento é muito interno (caso do CCl_4) pode considerar-se que $p_2 \approx 1$ e, $(1-p_1) \approx 0$.

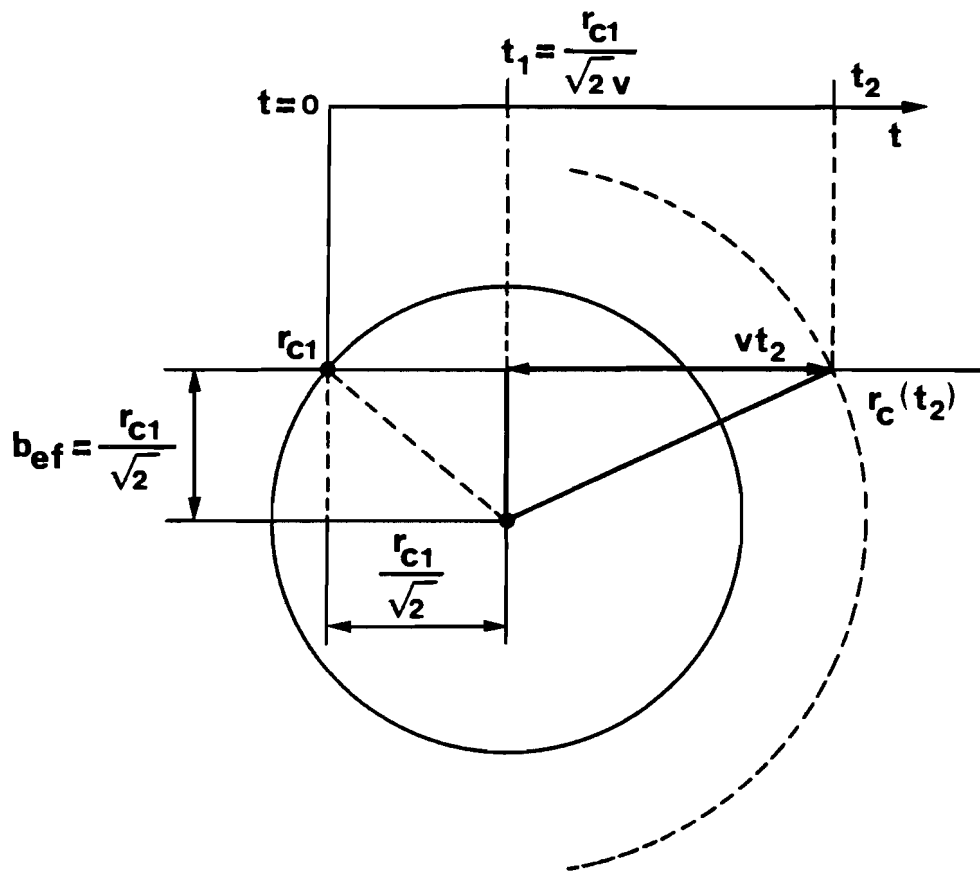


Fig. 2.6
Representação esquemática do tempo de colisão

Usando funções de deflexão com expressões analíticas conhecidas, como por exemplo as obtidas com o modelo de Maneira et al ⁴¹, é possível, por conseguinte, obter expressões analíticas para as secções eficazes diferenciais polares $\sigma(\theta)\sin\theta$ (através da expressão (1.24)), e

que não dependem do ângulo de desvio θ . Designando essas expressões por σ , a secção eficaz total é obtida por:

$$Q = 2 \pi \int_0^{\pi} \sigma(\theta) \operatorname{sen} \theta \, d\theta \quad (2.33)$$

2.5. - Conclusões

As soluções analíticas exactas para o movimento clássico de um sistema descrito por um potencial de tipo Morse correspondentes a estados ligados e não ligados foram analisadas no que respeita aos seus comportamentos assintóticos. Tais soluções descrevem a evolução de um sistema tipo diatómico num certo estado final após ter ocorrido uma transição electrónica. Elas podem ser aplicadas a várias situações espectroscópicas em que ocorra excitação vibrónica. Os resultados obtidos foram aplicados a vários exemplos de formação de iões moleculares negativos obtidos por transferência de electrão em colisões com átomos alcalinos.

A solução para o estado ligado aproxima-se da do oscilador harmónico para pequenas energias e tem em conta a anarmonicidade a qual é particularmente importante próximo do limite de dissociação. Ambas as soluções para o caso dissociativo e ligado convergem para a solução limite obtida para o limite dissociativo. A solução para o caso não ligado é particularmente apropriada para se seguir no tempo a fragmentação da molécula. Contudo, há limitações inerentes à aproximação clássica usada.

As soluções analíticas obtidas para o movimento clássico de um sistema molecular diatómico descrito por um potencial de Morse são de interesse para explicar o comportamento dinâmico da molécula em várias situações de excitação vibrónica.

3 - Técnicas Experimentais

3.1. - Montagens Experimentais

As medidas experimentais foram efectuadas em dois aparelhos de feixes moleculares cruzados: o acelerador FM1 do Centro de Física Molecular das Universidades de Lisboa (CFMUL) (vide Fig.3.1) e o aparelho de medidas de secções eficazes diferenciais com selecção da perda de energia do Hahn-Meitner-Institut (HMI) em Berlim.

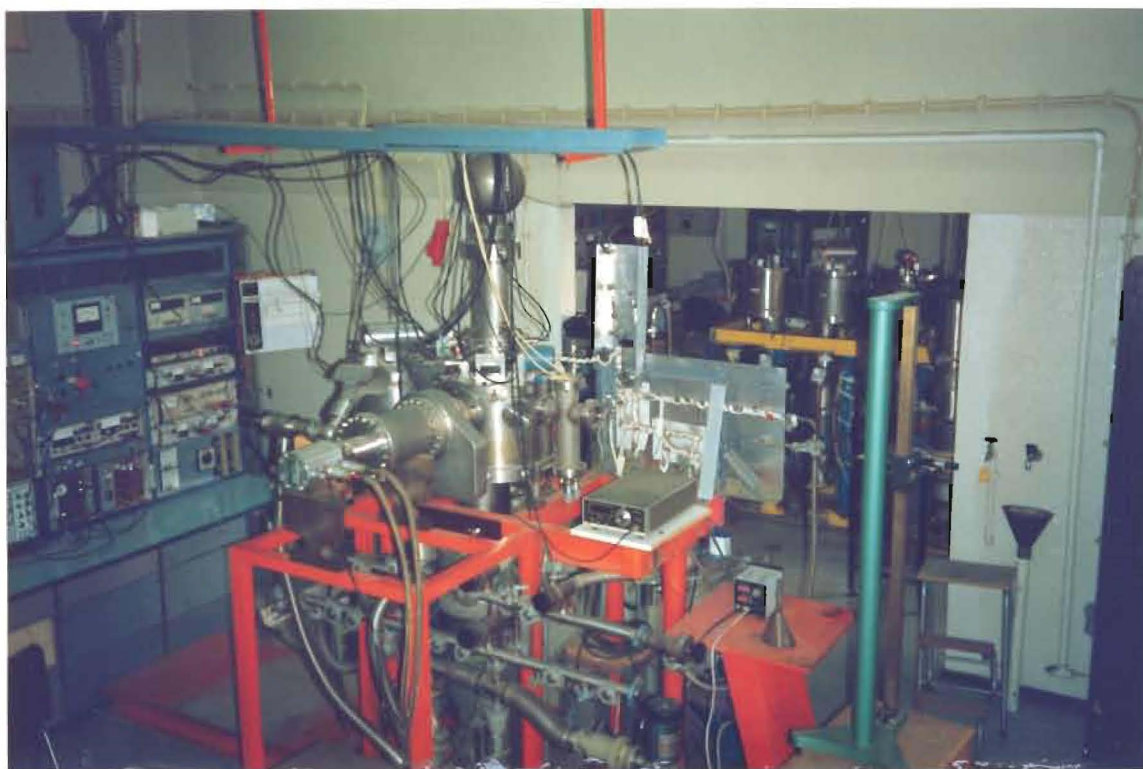


Fig. 3.1
Fotografia do aparelho de feixes moleculares FM1 do CFMUL

As principais características do aparelho de Berlim foram descritas por Lacmann et al ¹¹⁰ no qual foram introduzidas

modificações respeitantes ao sistema de produção do feixe alcalino, ao sistema de vácuo e ao analisador electrostático. Por seu turno, o aparelho do CFMUL é basicamente inspirado num outro anteriormente do FOM-Institut em Amsterdão, o qual foi descrito por Aten et al ¹¹¹. Apresenta, contudo, alterações introduzidas posteriormente por Moutinho et al ¹¹² no que concerne especialmente ao espectrómetro de tempo de voo. O autor introduziu um sistema de captação do feixe secundário com bombeamento associado, e modificou parte do sistema de detecção e aquisição de dados, do sistema de aceleração do feixe alcalino e do sistema de controle de temperatura da fonte de troca de carga.

Neste capítulo, para além de uma descrição geral dos aparelhos, irão abordar-se com mais pormenor as alterações experimentais introduzidas pelo autor em ambos os aparelhos.

As configurações básicas de cada um dos aparelhos encontram-se esquematizadas, respectivamente nas Figs.3.2 e 3.3.

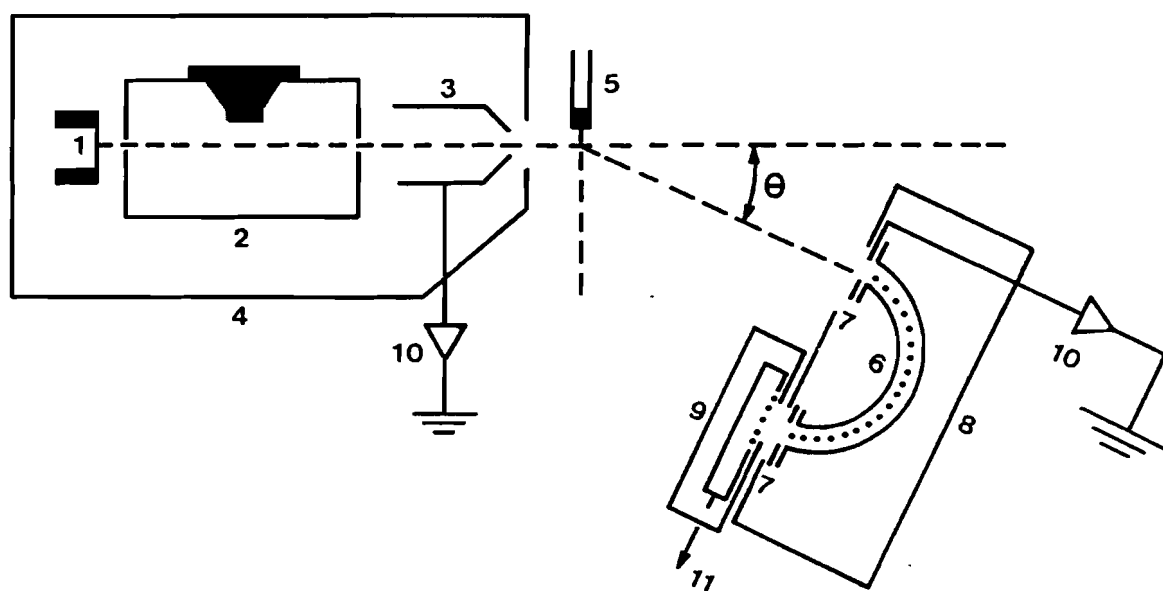
3.1.1 - Produção do Feixe Alcalino Projétil e do Feixe Molecular Alvo

O feixe rápido de potássio (feixe primário) é produzido numa fonte de troca de carga ressonante examinada em detalhe por Aten et al ¹¹¹. Ela é basicamente constituída por um forno comunicando com uma câmara de troca de carga, um ionizador e dois eléctrodos para extracção de iões ("tira-iões"). O seu funcionamento baseia-se no processo de troca de carga ressonante em que um ião alcalino M^+ com energia muito superior à térmica, colide com um átomo neutro térmico da mesma espécie, cedendo-lhe a carga e mantendo a mesma energia cinética. Segundo Hasted ¹¹³, os processos de troca de carga ressonantes ($\Delta E=0$), possuem uma secção eficaz Q do tipo

$$Q = (a - b \ln v)^2 \quad (3.1)$$

onde a e b são constantes e v é a velocidade relativa.

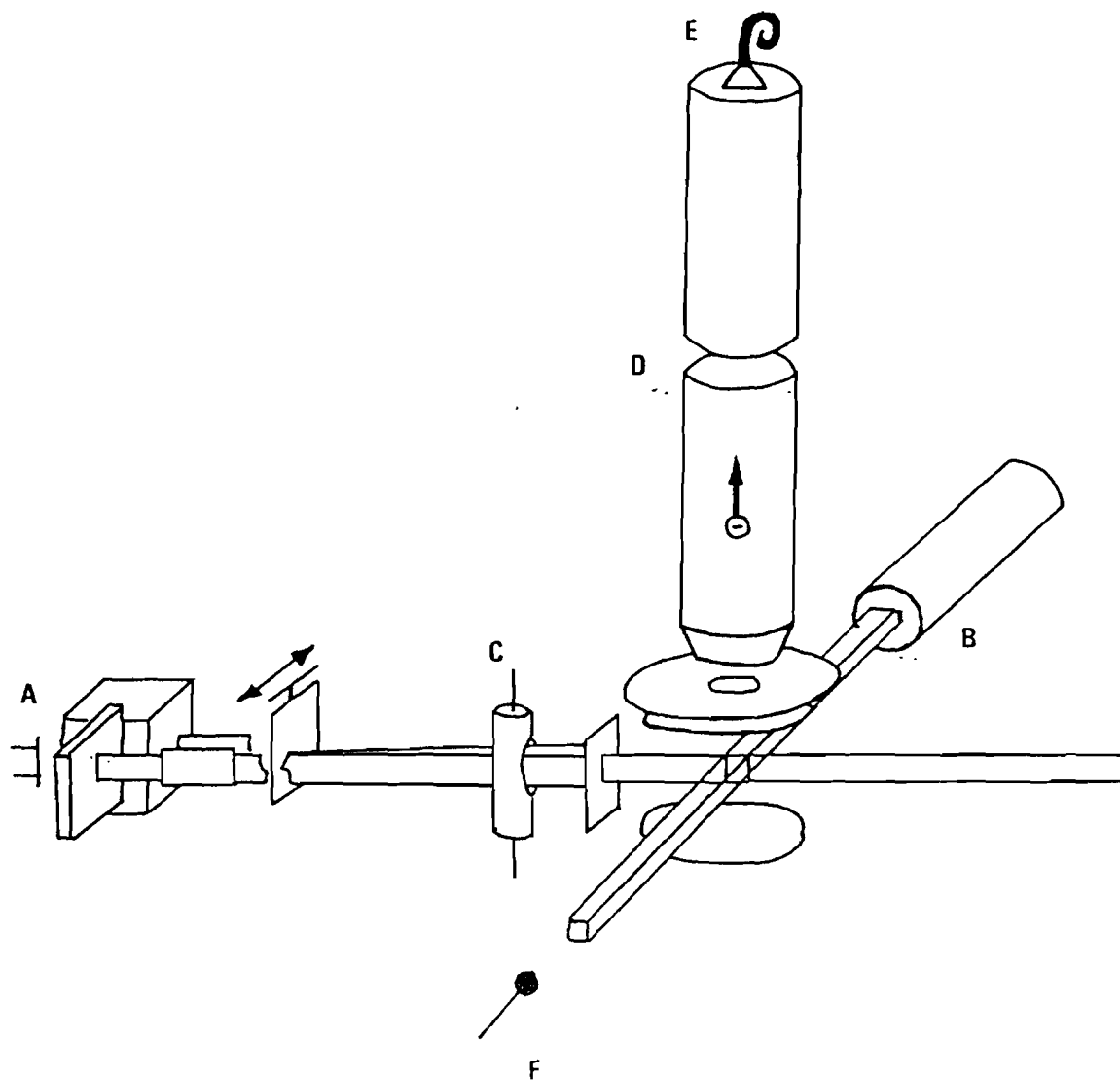
Os iões M^+ hipertérmicos são formados por ionização dos átomos do vapor alcalino numa superfície de tungsténio aquecida, e são acelerados por um campo eléctrico aplicado entre essa mesma superfície e a câmara de troca de carga. Os iões hipertérmicos que não trocaram de carga bem como os iões térmicos resultantes da reacção são removidos eléctricamente do feixe pelo "tira-iões". O feixe neutro alcalino é, pois, constituído por uma mistura de iões hipertérmicos com átomos neutros térmicos (que não reagiram). Dado o interesse em efectuarem-se medidas numa vasta gama de energias do feixe alcalino, desde poucos eV até várias centenas de eV, optou-se pela montagem do circuito eléctrico esquematizado na Fig.3.4 em que o transformador de isolamento permite levantar a fonte de alimentação do filamento de tungsténio com alta tensão.



- 1-Ionizador
- 2-Forno de troca de carga
- 3-Tira-íões
- 4-Crio-Protecção
- 5-Fonte efusiva multicapilar
- 6-Selector de 180°
- 7-Fendas
- 8-Invólucro de aquecimento
- 9-Multiplicador de Electrões
- 10-Electrómetros
- 11-Sistema de aquisição de dados

Fig. 3.2

Aparelho de feixes moleculares do HMI (Berlim)



- A- Fonte de troca de carga
- B- Fonte efusiva multicapilar
- C- Detector Langmuir-Taylor
- D- Espectrómetro TOF
- E- Detector Canaltrão
- F- Bomba Criogénica

Fig. 3.3
Aparelho de feixes moleculares FM1 do CFMUL (Lisboa)

A câmara de troca de carga (CTC) é mantida a uma temperatura de cerca de 20°C superior à do forno (no caso do potássio) , de forma a evitar a condensação do vapor alcalino. Após a estabilização das temperaturas, atinge-se o quase equilíbrio termodinâmico entre as fases líquida e gasosa.

Para o potássio, a temperaturas situadas entre os 450 K e 500 K, as fracções moleculares do dímero alcalino são desprezáveis face ao monómero ¹¹⁴ e daí que o feixe alcalino rápido seja constituído essencialmente por monómeros.

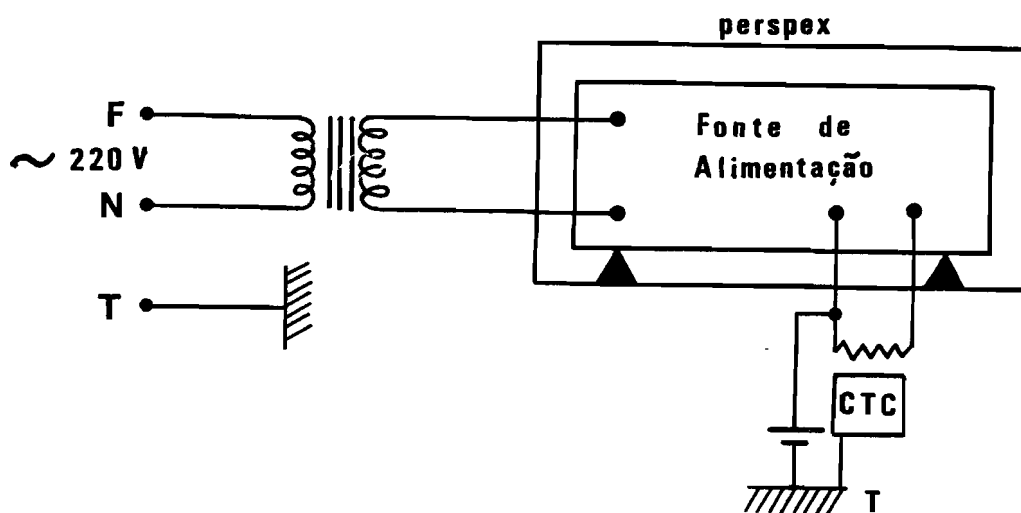


Fig. 3.4

Esquema eléctrico da alimentação e polarização
do filamento da fonte de troca de carga.

A escolha da tensão de polarização adequada aos eléctrodos "tira-iões", foi baseada num estudo prévio para algumas energias de aceleração do feixe, da corrente captada no eléctrodo colector do "tira-iões" em função da tensão de polarização. Verificou-se que para tensões de polarização muito inferiores à tensão de aceleração ou cerca de 100 eV acima desta, a corrente colectada é da ordem dos 10^{-10} A. Para tensões de polarização intermédias, a corrente colectada é máxima e situa-se por volta dos 10^{-8} - 10^{-9} A. De facto, a muito baixas tensões de polarização, o feixe iónico hipertérmico passa por entre os eléctrodos do "tira-iões" sem ser capturado. Por outro lado, a tensões de polarização muito superiores às de aceleração, o campo eléctrico impede esses iões de abandonarem definitivamente a fonte e atingirem o "tira-iões". Por consequência, para energias de aceleração até 150 eV, usaram-se tensões de polarização da ordem dos 200 eV e para energias entre 150 eV e 1 KeV a tensão de polarização fixou-se em 250 eV.

O ionizador consiste numa fita de tungsténio com as dimensões de $10 \times 1 \times 0.127$ mm³ colocada horizontalmente em frente da fenda oposta à de saída do feixe. A opção pela posição horizontal do ionizador face à posição vertical deve-se à necessidade de reduzir o sinal de modo a obter uma estatística adequada e à obtenção de menor dispersão energética, embora à custa de menor intensidade. Esta melhoria da resolução energética na produção do feixe alcalino determina, por seu turno, uma melhor resolução espectral obtida em colisões com este feixe. A uma temperatura de 1600 K, em alto vácuo (a que corresponde uma cor amarelo-alaranjada) a eficiência do ionizador é já considerada

próxima de 100% para os átomos alcalinos ¹¹⁵. Para se atingir aquela temperatura, a fita de tungsténio é alimentada por uma corrente contínua (típica de 3 A). A queda de tensão é tipicamente de 2V, pelo que a dispersão energética do feixe é da ordem de 0.3 eV, uma vez que a largura da fenda é de 0.2 mm.

A distância do ionizador à fonte de troca de carga e a temperatura do forno são os factores determinantes da intensidade do feixe neutro hipertérmico para uma dada tensão de aceleração e à temperatura adequada da fita ionizadora. É vulgar usar uma distância de 0.5 mm. No entanto, verificou-se que as maiores intensidades de feixe iónico hipertérmico se registam para distâncias menores do que aquela, a energias de aceleração inferiores a 100 eV e para distâncias superiores a ela, quando se usam energias de aceleração da ordem das centenas de eV. A interpretação deste facto prende-se provavelmente com a maior dispersão devida à repulsão coulombiana entre os iões no caso de se usarem baixas energias de aceleração (o que faz com que a maiores distâncias entre o ionizador e a fonte, uma grande percentagem dos iões não consiga penetrar a fenda de entrada da fonte).

A dependência funcional entre a energia de aceleração do feixe e a tensão aplicada ao ionizador foi determinada experimentalmente por Aten ¹¹¹ através de medidas de tempo de voo. Essa dependência é linear e traduz-se pela equação

$$E_L = k V_a - \xi \quad (3.2)$$

em que E_L é a energia dos átomos alcalinos em eV, V_a é a tensão em Volt aplicada ao ionizador, ξ é a diferença entre as funções de trabalho do metal ionizador e do metal alcalino e k depende da

distância d entre o ionizador e a câmara de troca de carga. Para uma tensão de aceleração fixa e $d = 0.5$ mm, E_L diminui cerca de 20%. Para o par tungstênio-potássio, ξ tem o valor de 2.4 eV e para uma distância de 0.5 mm, pode considerar-se k igual a 0.9 eV¹¹¹.

De acordo com o mecanismo de produção do feixe neutro hipertérmico, verifica-se que se trata de uma cinética de segunda ordem, isto é, a densidade do feixe neutro hipertérmico é proporcional ao quadrado da densidade de vapor alcalino existente. Daí que a temperatura do forno seja um parâmetro determinante na intensidade do feixe neutro hipertérmico a uma dada energia de aceleração, tendo em conta a variação de tipo exponencial crescente entre a pressão de vapor do metal alcalino e a temperatura (equação de Clausius-Clapeyron).

Com o fim de se obter um controle de temperatura no forno e na câmara de troca de carga (para um feixe de potássio são típicos os valores de temperatura, respectivamente de 140° C e 190° C) sem que haja introdução de ruídos parasitas no sistema de detecção e aquisição de dados provenientes do ligar e desligar de "relays", optou-se pela montagem de um sistema de controlo de temperatura contínuo por regulação de potência. Para isso, usaram-se controladores de acção proporcional ligados a tiristores capazes de controlar a potência fornecida aos aquecedores com um tempo proporcional à potência desejada. Os transdutores de temperatura usados foram resistências de platina de 100 W a 273 K.

O sistema da fonte do feixe primário é montado em barras cerâmicas aquecidas a fim de reduzir a deposição do metal alcalino,

a qual perturba os potenciais aplicados e consequentemente a energia do feixe e condições de focalização.

O feixe alvo (feixe secundário) é produzido por efusão de gás ou vapor através de uma fonte efusiva multicapilar. Esta fonte recebe o gás ou vapor proveniente de um sistema de introdução de amostras capaz de produzir um fluxo estável de moléculas de substâncias vaporizáveis à temperatura ambiente.

A fonte efusiva contém uma placa multicapilar de transparência ≈ 0.5 , com capilares de comprimento 1.27 mm e raio 63.5μ e com área emissora $4 \times 4 \text{ mm}^2$ ⁶¹.

Nos casos em que se produziram feixes secundários de substâncias fortemente corrosivas, como foi o caso da molécula de CF_3I , fez-se uso de um manoredutor anticorrosivo.

Em Berlim, a ligação terminal do sistema de introdução do feixe alvo é aquecida interiormente por uma resistência de aquecimento Termocoax anticorrosiva. Em Lisboa, o sistema de introdução de amostras é aquecido exteriormente por uma cinta de aquecimento resistivo. Estes aquecimentos destinam-se a evitar a eventual condensação de vapores e obstrução da válvula de agulha micrométrica que regula o fluxo do feixe.

A pressão medida em regime de escoamento estacionário antes da fonte efusiva e depois da válvula micrométrica foi regulada cuidadosamente por esta última de forma a manter-se constante durante as medidas. De acordo com a necessidade de se obter um sinal de medida suficientemente intenso (o que varia de molécula para molécula em virtude da variação da secção eficaz), usaram-se valores para aquela pressão entre 10 Pa e 50 Pa.

3.1.2. - Sistemas de Detecção e Aquisição de Dados

A estabilidade do feixe neutro hipertérmico pode ser monitorizada através da corrente medida no "tira-íões" por um electrómetro (vide Fig.3.2). De facto, embora o que se meçam com o electrómetro sejam correntes correspondentes ao feixe iónico deflectido, verificou-se experimentalmente no CFMUL, através de um detector do feixe alcalino neutro, que existe um factor de proporcionalidade entre a intensidade do feixe neutro e a intensidade do feixe iónico quando se faz variar a tensão de aceleração. Não é de estranhar tal constatação, visto que o fluxo de átomos neutros hipertérmicos é proporcional ao fluxo de íões térmicos produzidos e também é proporcional ao fluxo de íões hipertérmicos iniciais e de átomos térmicos que trocam de carga. A razão de intensidades obtida entre a corrente medida no "tira-íões" e a corrente do feixe neutro alcalino foi da ordem de 10^3 (com o detector do feixe neutro colocado à distância de 23 cm da fonte de troca de carga) como se pode verificar na Fig.3.5. Desta figura pode também concluir-se que a dependência funcional da intensidade do feixe hipertérmico com a tensão de aceleração é proporcional a V_a^δ sendo $\delta \approx 1.2$, que é comparável ao valor esperado pela lei dos $3/2$ de Child-Langmuir ¹¹¹.

O detector já referido para o feixe neutro alcalino é um detector de ionização em superfície do tipo Langmuir-Taylor ¹¹⁷. É constituído por um filamento central ionizador de irídio de elevada pureza e um colector eléctrico cilíndrico que o circunda. O filamento

tem cerca de $75\ \mu$ de espessura e 20 mm de comprimento e é colocado juntamente com o circuito da sua alimentação em corrente, a + 32 V em relação ao cilindro colector. Este último, está ligado à entrada de um amplificador, e portanto, constitui uma massa virtual. Os átomos alcalinos que incidem sobre o filamento aquecido por uma corrente superior a cerca de 500 mA (a que correspondem temperaturas da ordem dos 2000 K ⁶¹) são ionizados positivamente, com uma elevada eficiência de ionização ¹¹⁸. Os iões resultantes vão incidir no colector, devido ao campo eléctrico aplicado, medindo-se então num electrómetro uma corrente proporcional à intensidade do feixe. O detector está situado muito próximo da direcção principal, e a 25 cm da fonte de troca de carga, de forma a garantir uma boa intensidade do feixe e opera a uma temperatura capaz de distinguir entre átomos alcalinos térmicos e acelerados. Com esta possibilidade de se conhecer a intensidade absoluta do feixe hipertérmico, passou a poder-se normalizar as intensidades das espécies detectadas após a colisão, à intensidade do feixe primário.

As aberturas de entrada e saída do colector são suficientemente largas para deixar passar a maior parte do feixe inicial.

Efectuaram-se medidas da corrente de aquecimento do filamento do detector em função da corrente eléctrica medida no colector a várias tensões de aceleração do feixe primário, tendo-se obtido os resultados mostrados na Fig.3.6. A curva obtida para uma

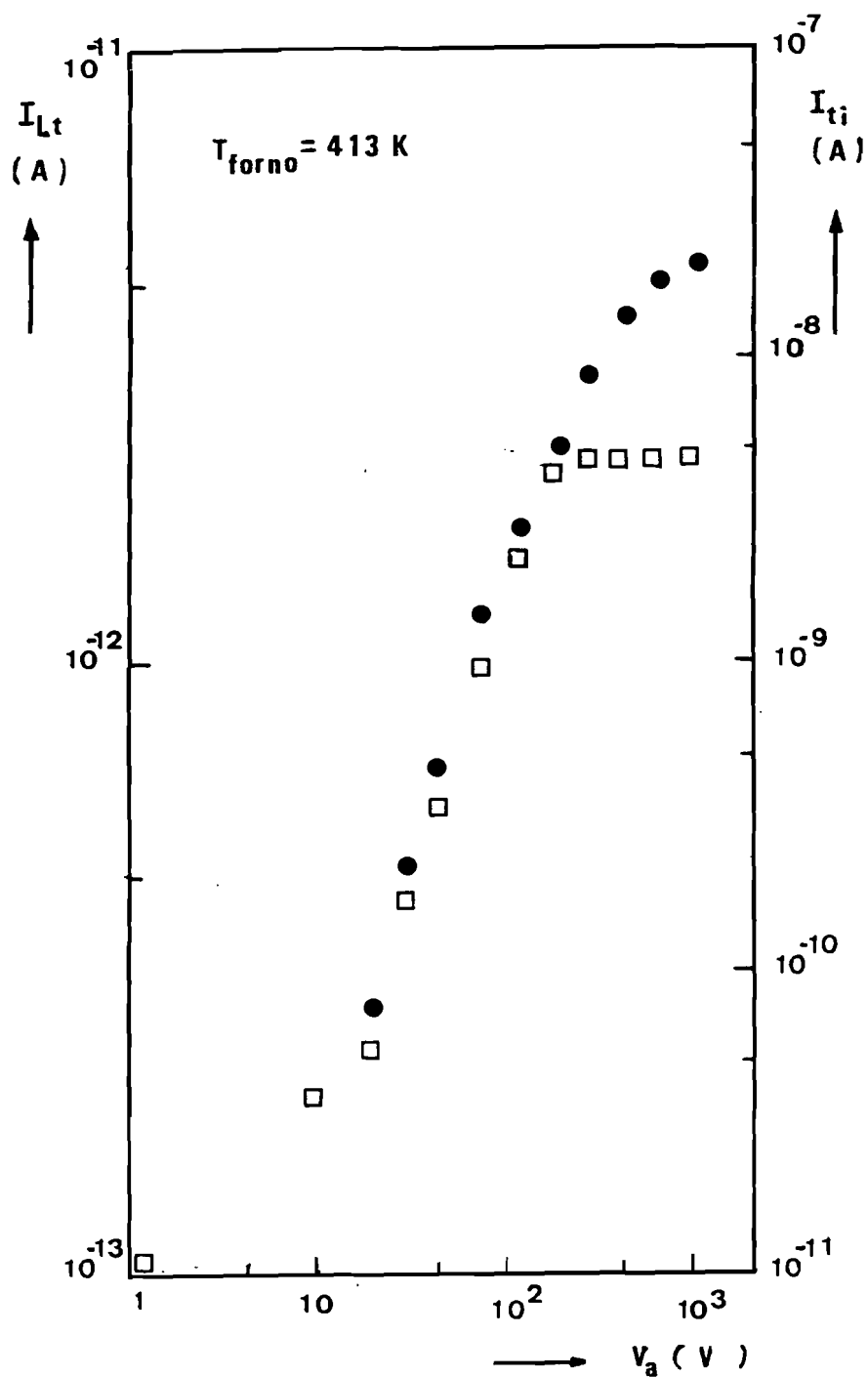


Fig. 3.5

Corrente do feixe projectil medida com o detector Langmuir-Taylor (I_{LT}) e corrente obtida no "tira-iões" em função da tensão aplicada ao ionizador (I_{TI}). A tensão aplicada ao "tira-iões" foi de 200 eV, a corrente de aquecimento do filamento do detector Langmuir-Taylor foi de 600 mA e a temperatura do forno de 413 K.

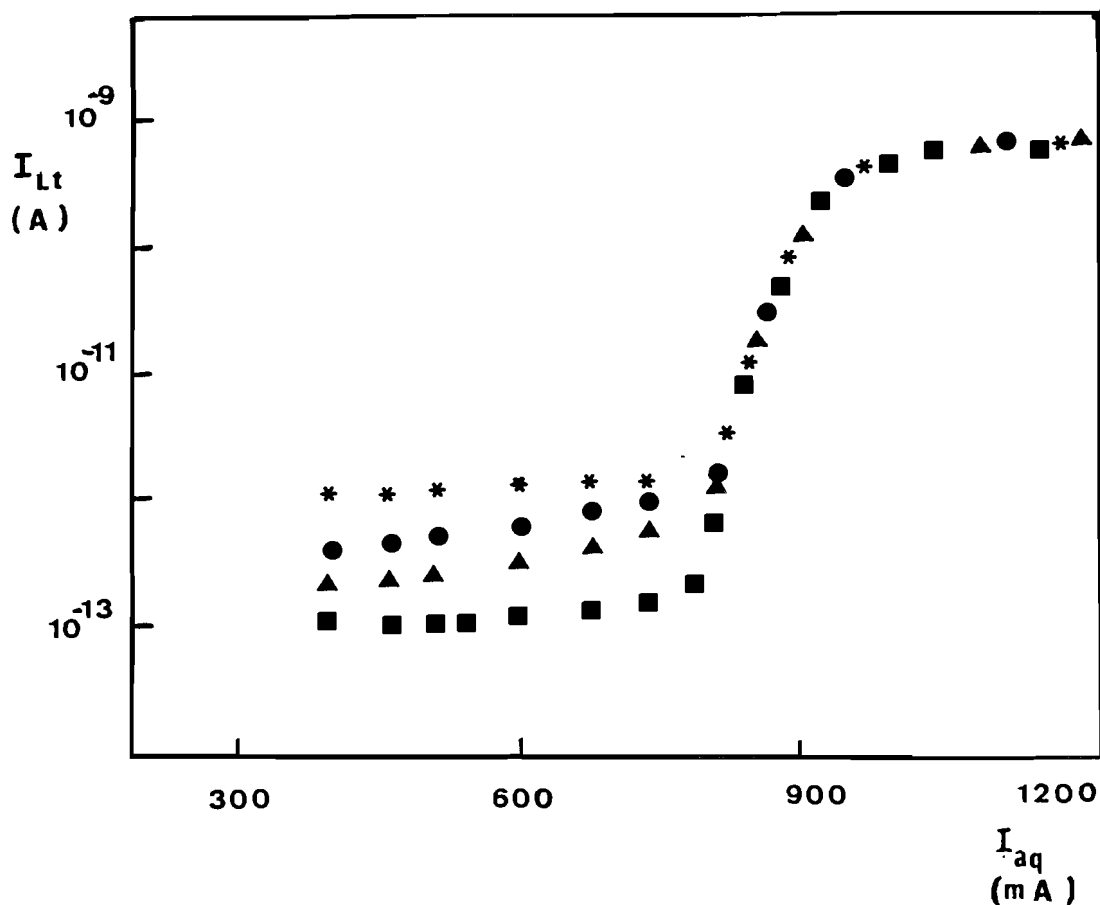


Fig. 3.6
Corrente eléctrica medida no colector (I_{LT}) em função da corrente de aquecimento do filamento (I_{aq}) detector do feixe neutro de potássio, a várias tensões de aceleração do feixe. A temperatura do forno foi de 413 K. ■ $V_a = 0$ V, ▲ $V_a = 20$ V, ● $V_a = 300$ eV, * $V_a \geq 400$ eV.

tensão de aceleração nula corresponde à situação em que apenas existe feixe térmico. Por conseguinte, trabalhando numa zona de correntes de aquecimento por volta dos 600 mA, torna-se possível obter a variação da intensidade do feixe hipertérmico em função da tensão de aceleração do feixe, a qual foi já apresentada na Fig.3.5.

Fez-se igualmente um estudo da intensidade do feixe neutro (com o detector Langmuir-Taylor) e do feixe iónico (com o "tira-íões") em função da temperatura do forno, para as tensões de

aceleração de 100 V e 300 V. Os resultados apresentados na Fig. 3.7 mostram que o feixe neutro hipertérmico passa por um máximo entre os 140 °C e os 160 °C, enquanto que o feixe iónico apresenta o máximo por volta dos 110 °C. A razão para esta diferença reside possivelmente no facto do feixe iónico medido com o "tira-iões" resultar de eventuais reflexões das partículas. Deve ser referido que durante as medidas, a exposição do filamento do detector ao feixe alcalino, provoca a sua contaminação. Daí que entre cada medida, se sobreaqueça o filamento para assegurar a desorção dos átomos que se encontram adsorvidos na superfície.

Na experiência de Lisboa, as espécies negativas (ou positivas) formadas na região de interacção e provenientes da molécula alvo, são extraídas por um campo eléctrico pulsado, tipicamente de +25 V/cm (ou - 25 V/cm), com 2 μ s de duração e período da ordem de 100 μ s⁻¹. Seguidamente, são acelerados num espectrómetro de massa de tempo de voo composto por duas zonas de voo livre, com o comprimento de 12.5 cm cada uma e separadas de 2.5 cm. Na primeira região, os iões são acelerados a 65 eV e na segunda até 585 eV. Finalmente, são acelerados até 1 KeV e detectados por um detector de tipo canaltrão.

Os valores referidos, foram escolhidos por forma a corresponderem às melhores condições de extracção e focalização, de modo a obter-se com o detector canaltrão uma boa razão sinal/ruído. Nestas condições, puderam obter-se razões sinal/ruído da ordem de 10⁴, o que foi suficiente para se medirem secções eficazes da ordem de 0.1 Å², como no caso da produção de CCl₃⁻

detectada por tempo de voo, na colisões $K + CCl_4$ a baixa energia (vide Fig. 6.13) e para um tempo de acumulação de cerca de 1 hora.

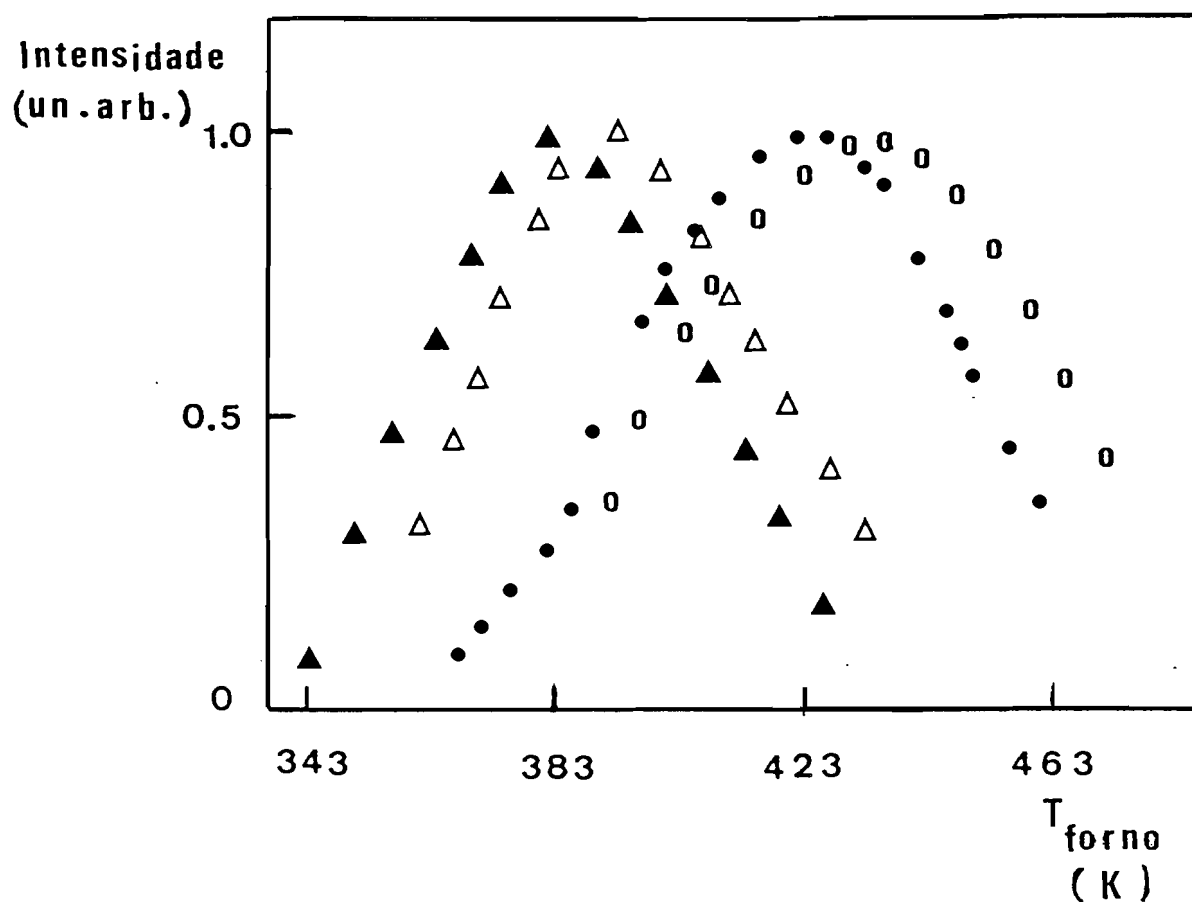


Fig. 3.7

Intensidade dos feixes neutro e iónico de potássio em função da temperatura do forno a duas tensões de aceleração.

● feixe neutro com $V_a = 100$ eV, ○ feixe neutro com $V_a = 300$ eV, ▲ feixe iónico com $V_a = 100$ eV, △ feixe iónico com $V_a = 300$ eV.

Na Fig3.8 são apresentadas as representações esquemáticas das distâncias entre os eléctrodos e tensões típicas usadas nos casos, de se pretenderem extrair os iões negativos ou os iões positivos

formados na colisão. Como se observa nesta figura, o diferencial de tensão usado na polarização do detector canaltrão deve situar-se entre os 2500 e os 3000 Volts. O canaltrão usado é constituído por uma entrada de secção cónica e um tubo espiralado de vidro que contem chumbo. É coberto interiormente por uma camada de material semiconductor que constitui um dínodo contínuo. As partículas incidentes na boca cónica arrancam à camada semicondutora electrões secundários. Estes electrões, sob influência do campo eléctrico criado pelas tensões de polarização, vão sofrer novos choques, os quais são facilitados pela forma espiral do tubo, dando origem a um processo de multiplicação electrónica em cadeia. Por cada partícula incidente, surgem na cauda do canaltrão cerca de 10^7 electrões. Para energias cinéticas dos iões superiores a 1 KeV, as eficiências de detecção dos iões positivos e negativos deverão ser aproximadamente idênticas ^{119,120}. Utilizando uma malha electrónica adequada para a filtragem de sinal e desacoplamento de alta tensão ⁶¹, é obtido um impulso de 20 ns de duração e - 60 mV de amplitude, por cada partícula detectada. Este impulso é isolado e amplificado, e em seguida, faz de sinal de STOP num conversor tempo-amplitude. Este conversor é uma unidade de electrónica rápida que faz corresponder um dado intervalo de tempo medido entre um sinal de entrada START e outro de STOP, um sinal de saída proporcional entre 0 e 10 Volts.

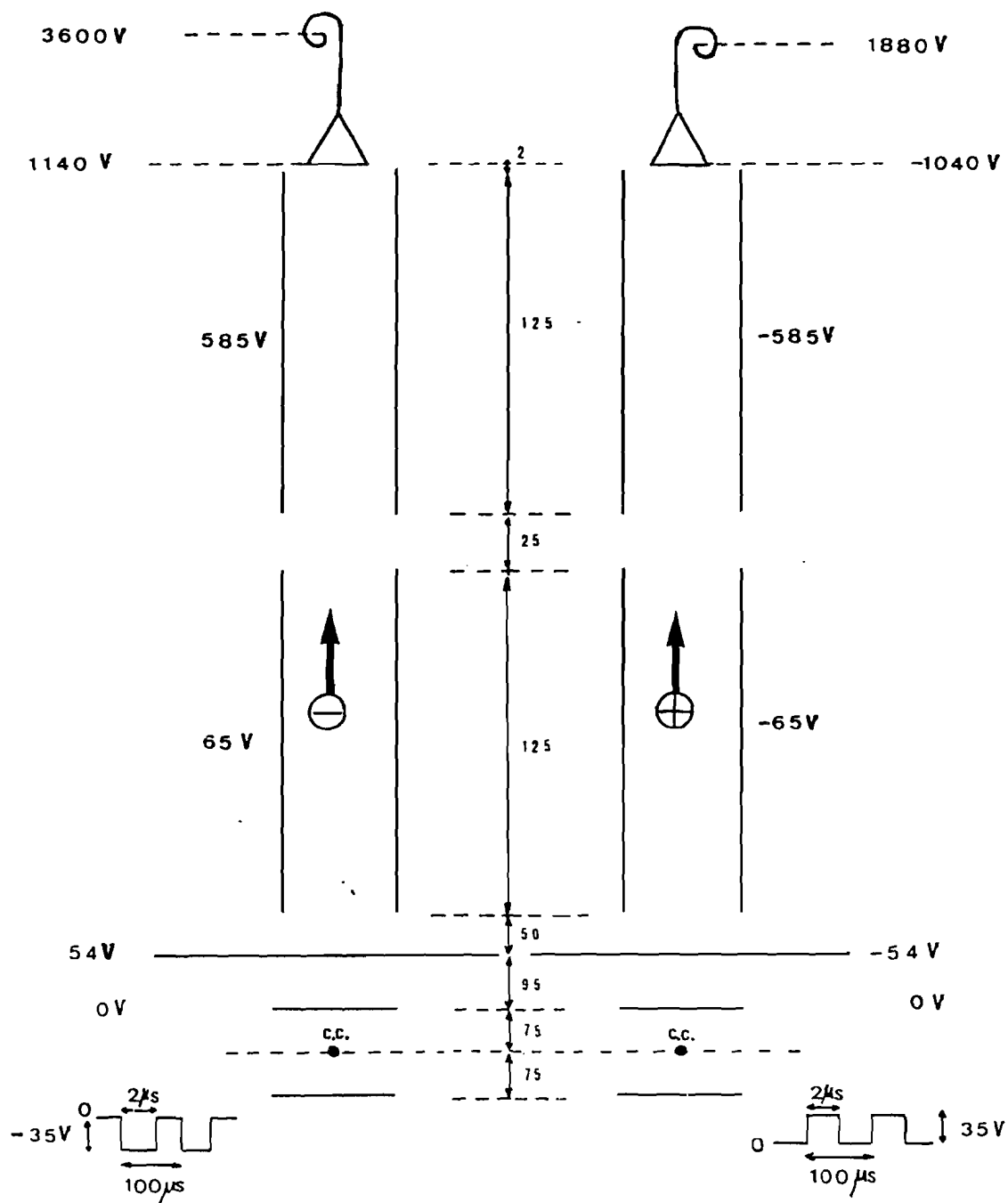


Fig. 3.8

Distâncias e tensões típicas usadas nos eléctrodos do espectrómetro de tempo de voo na situação de extracção de iões negativos e na situação de extracção de iões positivos. As tensões aplicadas estão representadas em Volt e as distâncias em mm. O ponto c.c. representa o centro de colisão.

De acordo com a Fig.3.8, o sistema de extracção do espectrómetro de tempo de voo é constituído por duas grelhas simetricamente dispostas em relação ao plano dos feixes e distanciadas entre si de 15 mm. Um campo eléctrico de cerca de 25 V/cm em valor absoluto provoca a extracção dos iões negativos (ou positivos) que se formam na colisão (com energia cinética praticamente nula) provenientes da molécula alvo, enquanto que os iões alcalinos que também se formam na colisão são deflectidos e não sofrem qualquer extracção (visto possuírem elevada energia cinética).

O sinal que actua o START no conversor tempo-amplitude é um impulso da ordem dos nanosegundos e é síncrono com o sinal periódico de pulsação da grelha inferior, já referido anteriormente, sendo ambos provenientes de um gerador de impulsos. O sinal de saída do conversor tempo-amplitude ataca o conversor analógico-digital de um analisador multicanal que é posto a funcionar em modo de análise de amplitude (modo PHA). Portanto, neste analisador, um tempo de voo corresponde a um determinado canal. Os sinais de entrada do conversor tempo-amplitude (START ou STOP) passam previamente por unidades de atraso electrónico reguláveis, de forma a permitir melhorar a resolução espectral. Os espectros visualizados no écran do analisador multicanal são posteriormente traçados num registador X-Y.

Em Berlim, usa-se um sistema de detecção diferencial dos iões alcalinos resultantes da colisão que consiste num analisador electrostático hemisférico de 180°, cujo raio médio é de 46mm, seguido de um multiplicador de electrões magnético de tipo Bendix,

montado em frente à fenda de saída do selector electrostático. Os eléctrodos do analisador electrostático são mantidos a temperaturas superiores à ambiente por resistências de aquecimento. Evita-se assim, a deposição do metal alcalino. Este sistema de detecção é giratório em torno da região de interacção em passos de 8.68×10^{-3} graus. O sinal eléctrico proveniente do Bendix é pré-amplificado e introduzido num sistema de electrónica rápida de contagem de impulsos funcionando em anti-coincidências com impulsos provenientes da detecção de ruído de fundo.

A saída dos resultados experimentais tratados em computador e armazenados em disco, é feita por listagem em impressora ou graficamente por cópia directa do écran de terminal de computador. A aquisição de dados e controle dos parâmetros experimentais relevantes foram realizados por uma unidade de interfaciamento CAMAC a um computador PDP 11/40. As contagens correspondentes a ruído que excedam fortemente a taxa de contagem média dos iões, são suprimidas por computador.

3.1.3. - Sistemas de Alto-Vácuo

Os sistemas de bombeamento usados no aparelho de Berlim e no aparelho de Lisboa estão esquematicamente representados, respectivamente nas Figs. 3.9 e 3.10, de acordo com as normas DIN. Em ambos os aparelhos o vácuo foi mantido a um valor inferior a 10^{-6} mbar (10^{-4} Pa) de modo a assegurar condições de colisão binária.

O sistema de vácuo de Berlim pode funcionar em dois modos de operação distintos seleccionados por um comutador: um modo completamente automático e um modo manual. O próprio modo manual é bastante simples de usar visto que o estado de todos os elementos operativos pode ser escolhido através de interruptores que se encontram todos colocados no painel de controlo. O painel de controlo tem exactamente o aspecto da Fig.3.9 em que os interruptores podem estar nas posições I ou 0. O sistema automático de controle foi desenvolvido ¹²¹ e testado no próprio laboratório do HMI.

A montagem de Berlim correspondente aos sistemas de produção e detecção de feixes, já apresentada na Fig.3.2 encontra-se no interior de uma câmara com 800 mm de diâmetro e 700 mm de altura. As bombas de difusão têm velocidades de bombeamento de 1000 l/s, 3000 l/s e 1000 l/s. Por seu turno, as bombas rotatórias possuem as velocidades de bombeamento de 17 l/s, 5 l/s e 3 l/s.

Os principais objectivos do sistema de controlo automático de vácuo foram:

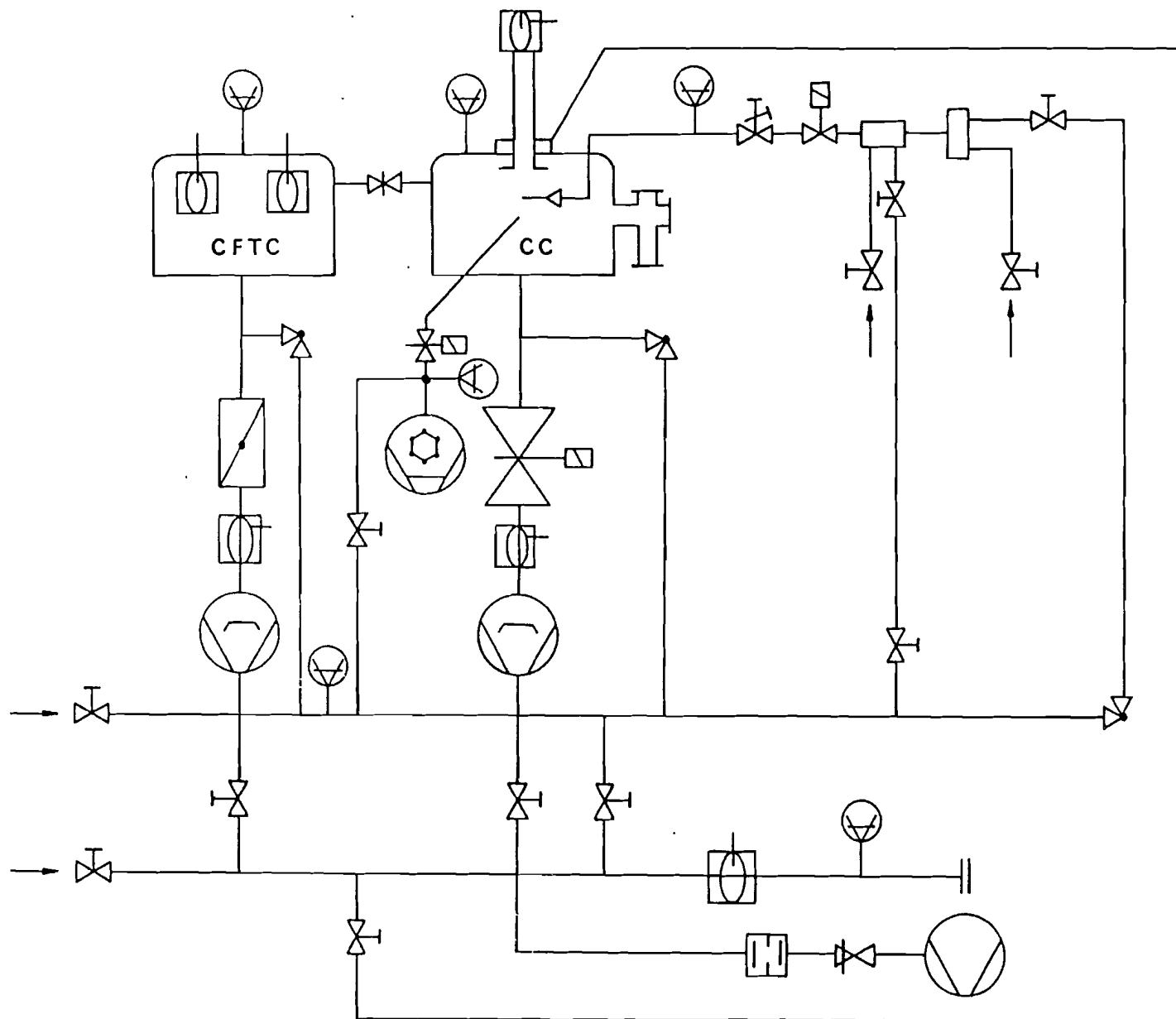


Fig. 3.10
Sistema de alto-vácuo usado no aparelho FM1 (Lisboa)

- criar relações de dependência na operação das válvulas por forma a evitar enganos no seu manuseamento e estabelecer operações sequenciais e temporizadas no seu funcionamento.

- desligar as bombas difusoras no caso de existir um fraco caudal de água de refrigeração ou da pressão de vácuo primário ser demasiado elevada.

- desligar as altas tensões e o filamento de troca de carga no caso da pressão de alto - vácuo na câmara ser demasiado elevada ($> 10^{-5}$ mbar) e ligá-las automaticamente quando a pressão melhorar.

- proteger a câmara contra eventuais subidas de pressão, no caso de falhar o funcionamento das bombas de difusão.

- automatizar os procedimentos de entrada de ar e de evacuação do sistema.

- prevenir inundações no laboratório e fugas de água no sistema de refrigeração.

- assegurar que no caso de falha do controle do CPU, as bombas rotatórias continuam em funcionamento.

- controlo de uma máquina frigorífica a freon que mantém as "baffles" das bombas de difusão a uma temperatura de aproximadamente -50°C .

- assegurar que as três bombas difusoras só possam ser ligadas quando a temperatura do óleo for adequada e com a água de refrigeração em circulação. As indicações de temperatura correcta e da circulação de água são obtidas por LED's.

- durante ausência prolongada do operador (ex: madrugada ou fim de semana) existe uma unidade que permite registar em memória a sequência de operações efectuadas durante esse período.

A bomba rotatória que está ligada ao sistema de introdução de amostras é uma bomba concebida para o bombeamento de produtos químicos corrosivos e utiliza óleos próprios.

Uma caixa de cobre rodeando completamente todo o sistema de produção do feixe primário encontra-se termicamente ligada a um depósito contendo azoto líquido, com o fim de por criobombagem eliminar todos os gases condensáveis e em particular o vapor do metal alcalino. O enchimento desse depósito com azoto líquido é assegurado por um sistema automático de enchimento controlado por díodos indicadores de nível.

A colocação do sistema à pressão atmosférica é assegurada pela introdução de azoto e não de ar, para evitar a absorção de humidade por parte das superfícies metálicas. Isto faz com que o alto-vácuo seja atingido à posteriori com maior rapidez.

O volume a bombear pelo sistema dinâmico de vácuo do aparelho FM1 no CFMUL é, como se vê na Fig.3.10 constituído essencialmente por duas câmaras cilíndricas (de 30 l cada uma), pelo espectrómetro de tempo de voo (5 l) e por um cilindro que envolve a cabeça fria da bomba criogénica (10 l). O vácuo primário é assegurado por uma bomba rotatória de dois estágios com uma velocidade de bombeamento nominal de 11 l/s. À pressão de 1 Pa, em regime de Knudsen, nas válvulas que ligam a câmara de troca

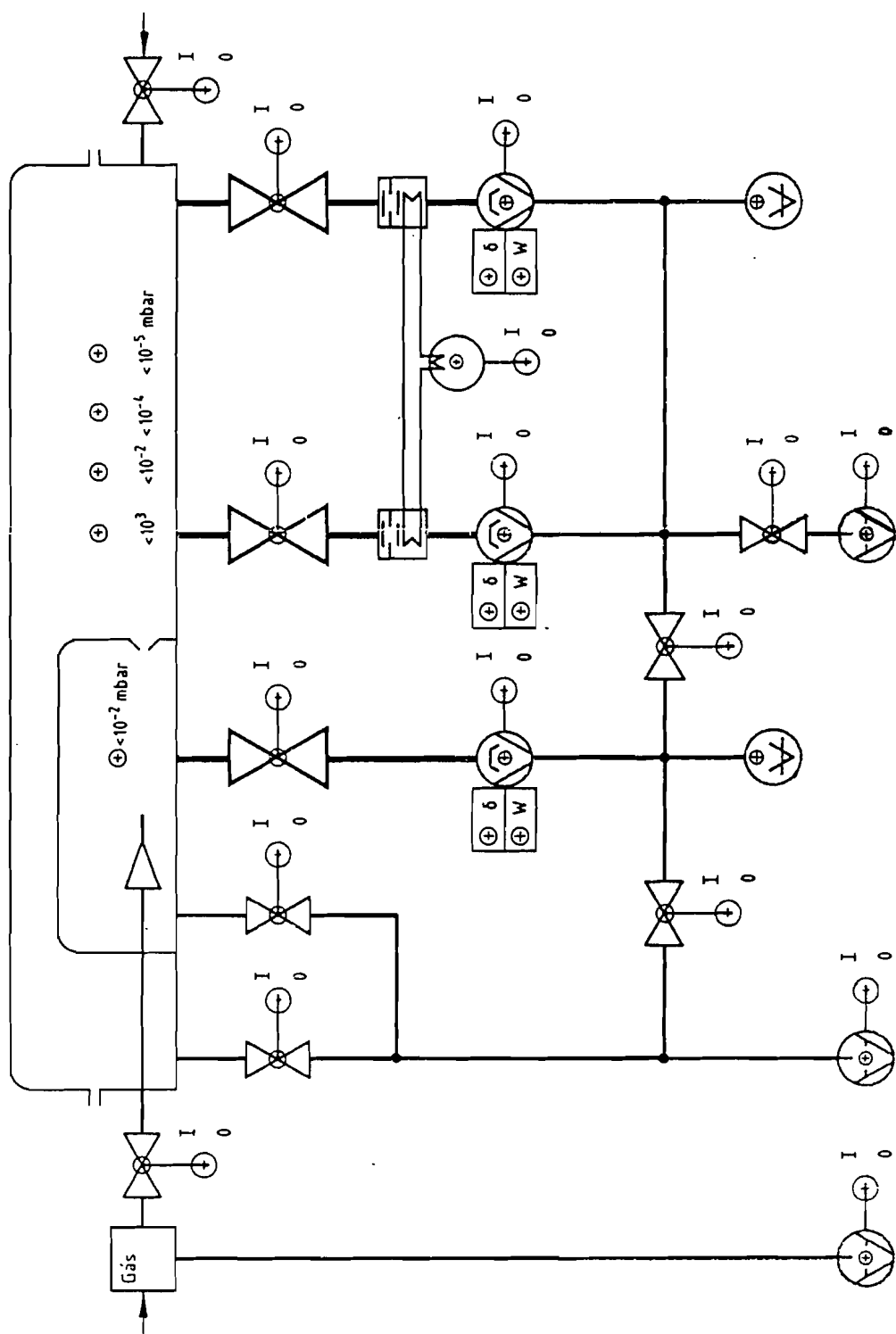


Fig. 3.9
Sistema de alto-vácuo usado no aparelho HMI (Berlim)

de carga (CFTC) e a câmara de colisões (CC) às bombas de difusão (Fig.3.10), são asseguradas as velocidades de bombeamento de 3 l/s e de 6 l/s, respectivamente. Estas velocidades são superiores às necessárias para o escoamento dos fluxos máximos debitados pelas bombas de difusão através dessas válvulas. Estes fluxos, respectivamente de 30 Pa ls^{-1} e 70 Pa ls^{-1} foram calculados por Maneira ⁶¹ à pressão de 0.13 Pa a montante das bombas de difusão.

O bombeamento em alto vácuo da CFTC é assegurado por uma bomba de difusão a óleo de 6" de diâmetro com uma velocidade de bombeamento da ordem de 600 l/s. Por seu turno, o bombeamento em alto vácuo da CC é efectuado por uma bomba de difusão a óleo de 7 - 3/4" com velocidade de bombeamento da ordem de 780 l/s.

Foi montada uma bomba criogénica no plano de colisão com o painel frio colocado em frente do feixe alvo e à distância de 50 cm do centro de colisão. Esta bomba destina-se a efectuar a captura do feixe alvo à temperatura de 14 K, evitando assim o retorno das moléculas à zona de colisão, mesmo para gases não condensáveis à temperatura do azoto líquido.

Com a bomba criogénica é possível bombear grandes volumes com custos relativamente baixos, apresentando ainda a vantagem de se obterem muito baixas pressões e "vácuos" limpos, isto é, sem contaminação do vácuo residual com óleos ou outras moléculas estranhas. O funcionamento das criobombas baseia-se na introdução de uma superfície arrefecida a temperaturas muito baixas no volume a bombear. Os gases existentes nesse volume são condensados até se atingirem pressões da ordem das suas tensões de vapor à temperatura da superfície. A velocidade de

bombeamento desta superfície depende directamente da sua área. O limite superior teórico da velocidade nominal de crio-bombagem de um gás à temperatura ambiente por uma superfície à temperatura de condensação do gás é de aproximadamente $11.6 A \text{ l/s}$ em que A é a área da superfície em cm^2 e o valor de 11.6 corresponde à velocidade média das moléculas de ar àquela temperatura. Este limite é estabelecido na hipótese de que todas as moléculas que incidem na superfície permanecem nela (factor de acomodação unitário) e, portanto, é igual à condutância de uma abertura com a mesma área. Na realidade, apenas uma fracção elevada de moléculas incidentes se deposita na superfície e não a totalidade.

A bomba criogénica Leybold munida de um compressor Air Products HV 202-6C que foi montada, consiste num refrigerador (com circulação de hélio gasoso em circuito fechado) a dois estágios de temperatura, o qual é usado para arrefecer os painéis de adsorção através da cabeça fria. O primeiro estágio que opera próximo dos 60 K é usado para arrefecer o painel exterior, o qual fornece uma blindagem térmica aos painéis interiores. Num segundo estágio, o refrigerador opera na zona dos 14 K, arrefecendo os painéis interiores e a cabeça fria. Os gases que não condensam a esta última temperatura, como é o caso do hidrogénio, hélio e neon são ainda bombeados num terceiro estágio de bombeamento por adsorção em pequenos grãos de carvão activado montados na face oculta do painel interior.

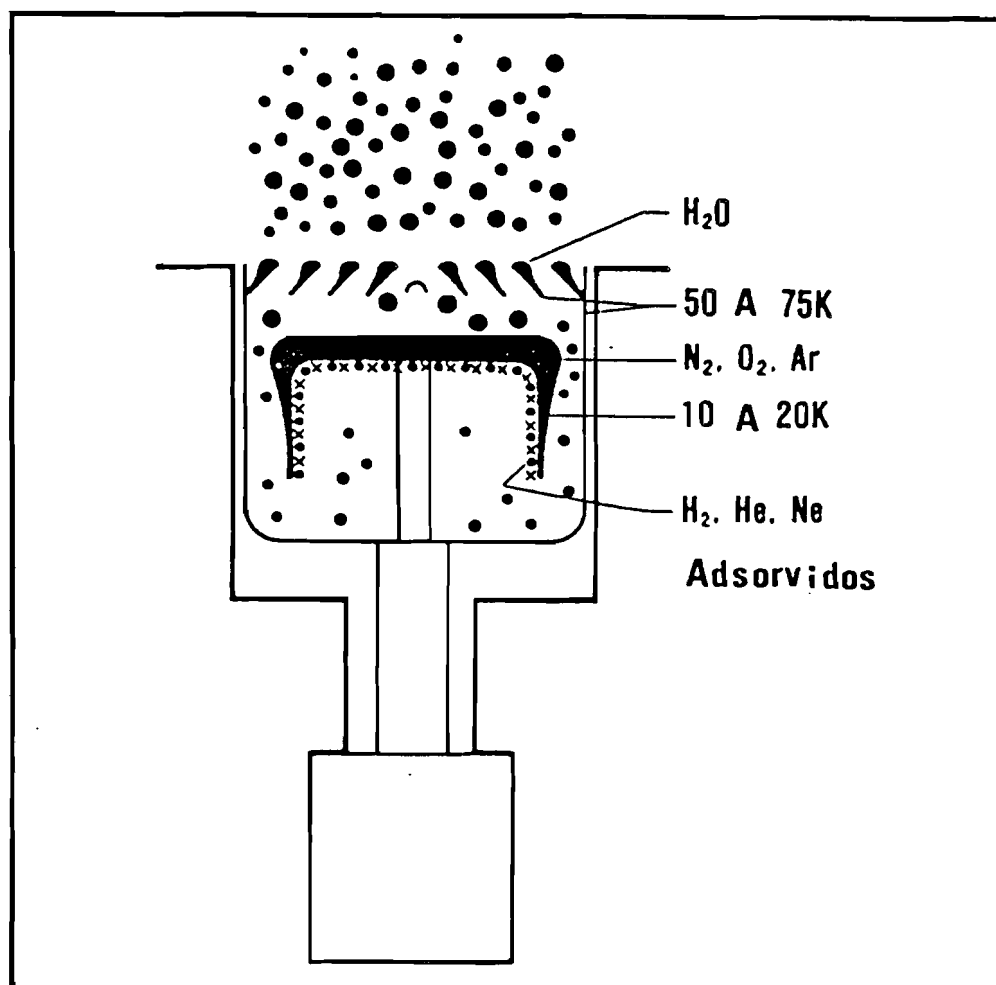


Fig. 3.11
Representação dos estágios de bombeamento da bomba criogénica

Os estágios de bombeamento encontram-se esquematizados na Fig.3.11 e, por sua vez, na Fig.3.12 apresenta-se um corte da criobomba, mostrando as zonas onde esses estágios se efectuam, bem como a zona do expensor e o termómetro de bolbo hidrogénio que indica a temperatura a que se encontra a cabeça fria. Este

termómetro baseia-se na medição da pressão de vapor do hidrogénio a qual varia, evidentemente, com a temperatura.

A criobomba foi acoplada à câmara de colisões através de uma câmara cilíndrica com o volume de 10 l, a qual pode ser isolada através de uma válvula de gaveta pneumática. Esta câmara cilíndrica pode ainda comunicar através de uma válvula manual transversal ("by-pass") com o vácuo primário. A montagem está esquematizada na Fig.3.13 e fotografada na Fig.3.14.

Estando a válvula de gaveta isolada, é típico atingirem-se pressões no interior da câmara cilíndrica (medidas com uma cabeça de ionização de tipo Bayard-Alpert) da ordem dos 7×10^{-6} Pa.

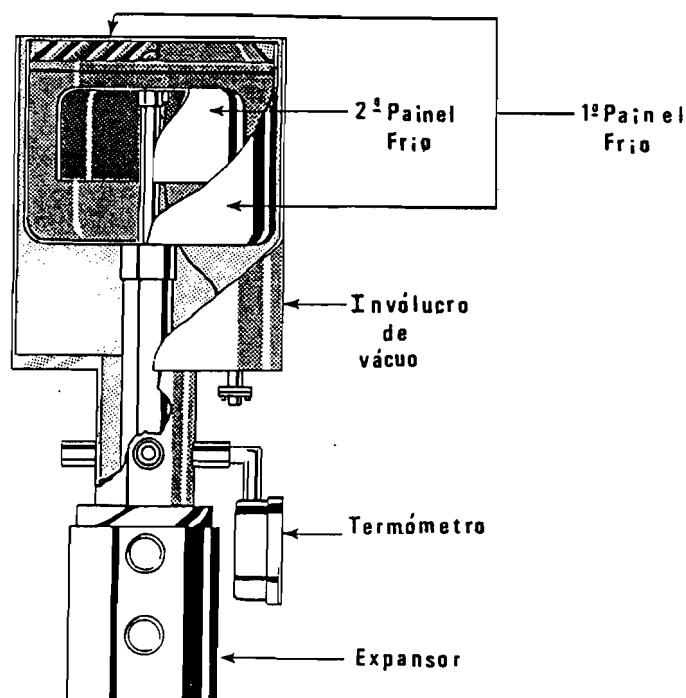


Fig. 3.12
Esquema em corte da bomba criogénica

Não se conseguem atingir pressões inferiores porque não se usaram anéis de vedação metálicos mas sim de viton, nem processos cíclicos de desgaseificação. Com o manómetro de ionização na câmara de colisões indicando uma pressão típica (sem os feixes em funcionamento) da ordem dos 7×10^{-5} Pa e abrindo a válvula de gaveta quando a pressão na criobomba é de 7×10^{-6} Pa, em 20 s a pressão na câmara de colisões atinge 3×10^{-5} Pa. A velocidade de bombeamento em alto-vácuo, medida experimentalmente, é portanto, de 1.4 l/s. Com uma pressão na câmara de colisões da ordem dos 0.1 Pa e abrindo a válvula de gaveta em iguais condições, a pressão desce para cerca de 1×10^{-4} Pa em 3 s. Isto corresponde a uma velocidade de bombeamento a partir do vácuo primário da ordem de 60 l/s. O valor indicado pelo fabricante para o ar e no caso de um reduzido volume a bombear é da ordem dos 700 l/s. A grande discrepância de valores deve-se certamente ao elevado número de pequenas condutâncias envolvidas e ao elevado volume a bombear que tem como consequência uma contribuição importante de caudal de fugas.

Em condições normais de operação, a válvula de gaveta só deve ser aberta quando há introdução do feixe secundário. Esta precaução deve-se ao facto de se pretender evitar a contaminação das superfícies da criobomba com óleos provenientes das bombas difusoras e, sobretudo a contaminação do carvão activado que facilmente se satura em contacto com os óleos sem poder de regeneração à temperatura ambiente.

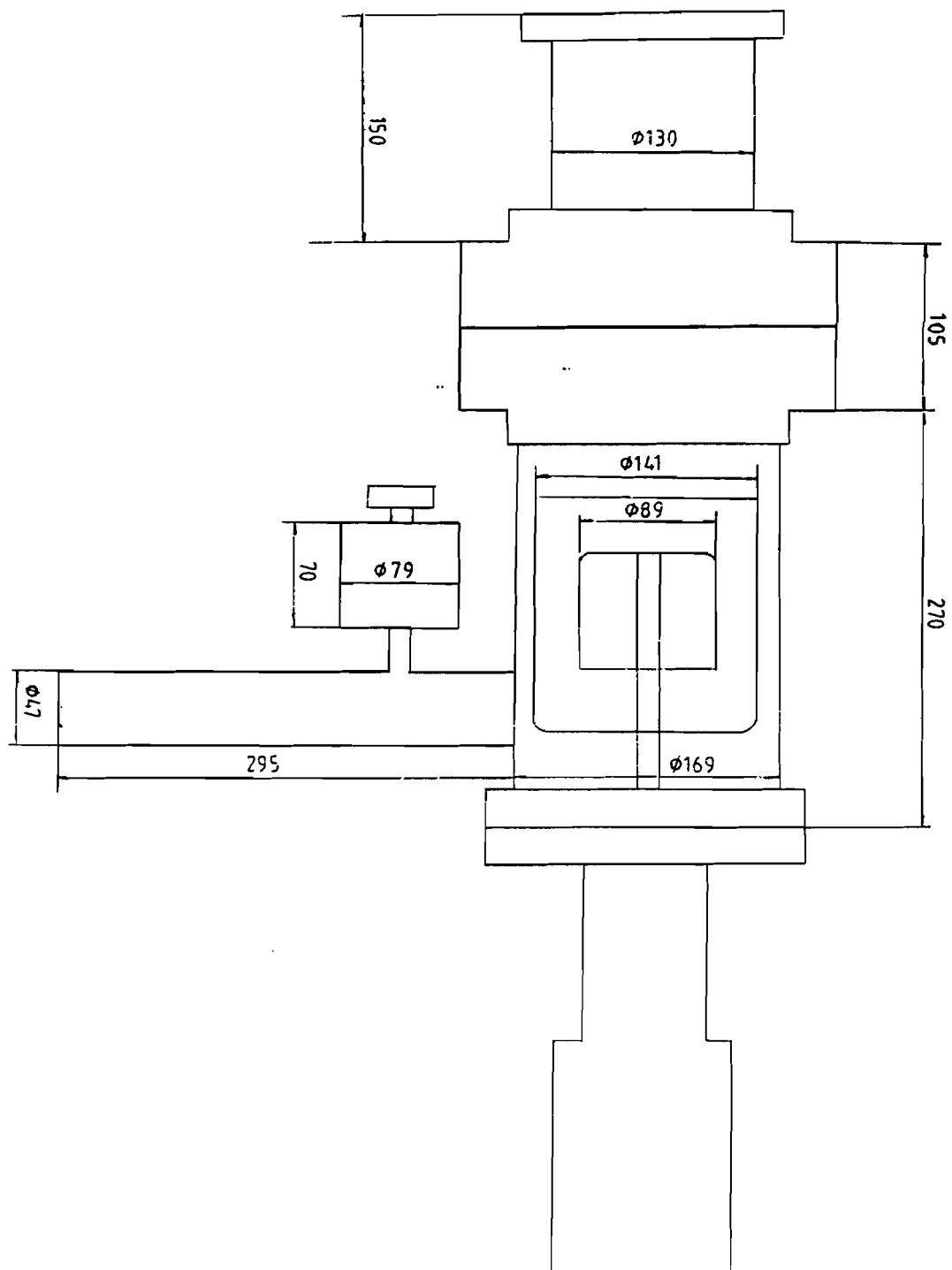


Fig. 3.13
Esquema de montagem da crio-bomba

Após prolongados períodos de bombeamento do feixe alvo é conveniente desligar o compressor e isolar a criobomba do alto-vácuo, ligando-a por seu vez ao vácuo primário, para que todas as moléculas adsorvidas sejam libertadas devido ao aumento de temperatura.

Quando o compressor é ligado, e estando a câmara cilíndrica envolvente da cabeça fria em vácuo primário, o tempo que o termómetro de bolbo de hidrogénio leva a atingir os 14 K é aproximadamente uma hora.



Fig. 3.14
Fotografia da montagem da bomba criogénica

3.2. - Características dos Feixes e dos Sistemas de Detecção

3.2.1. - Feixe Primário e Secundário

O feixe secundário é produzido em ambos os aparelhos à temperatura ambiente e, portanto, devido ao seu processo de produção tem uma energia térmica equivalente. Dada a grande diferença de velocidade das moléculas face ao feixe primário, considera-se que o seu vector velocidade é desprezável.

A área emissora das fontes efusivas é idêntica em ambos os aparelhos ($4 \times 4 \text{ mm}^2$) mas enquanto que em Berlim a sua distância ao centro de colisão é de 10 mm, no aparelho de Lisboa essa distância é de 15 mm. Dadas as características focalizadoras destas fontes, o feixe apresentará a essas distâncias uma largura a meia altura estimada respectivamente em $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ e $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ ⁶¹. No aparelho de Berlim a largura de $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ foi confirmada experimentalmente bem como medida uma divergência angular a meia altura de cerca de 8° ¹²². A divergência foi obtida com uma cabeça de ionização montada no sistema giratório em torno do centro de colisão; a largura a meia altura foi obtida fazendo variar a distância da fonte efusiva ao centro de colisão e medindo para cada distância a intensidade dos iões K^+ produzidos em colisões $\text{K} + \text{O}_2$.

A produção do feixe alvo à temperatura ambiente só é possível nos casos em que a pressão do gás (ou a pressão de vapor do líquido à temperatura ambiente) é superior em pelo menos um

factor de 10^3 à pressão de vácuo primário existente no sistema de introdução de amostras. Esta última pressão é tipicamente da ordem de 7 Pa. Na Fig. 3.15 estão representadas as curvas de pressão de vapor calculadas para alguns dos líquidos usados nas medidas experimentais. Esses cálculos foram efectuados fazendo uso da equação de Clausius-Clapeyron para pelo menos dois pontos com pressão de vapor e temperatura conhecida ¹²³.

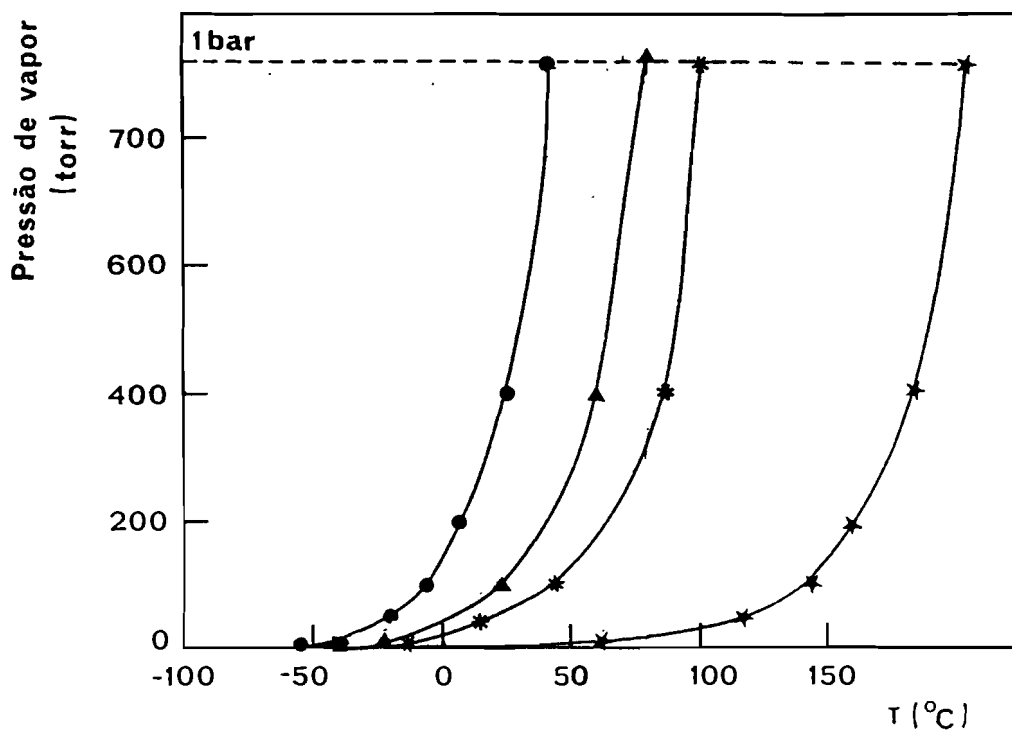


Fig. 3.15

Curvas de pressão de alguns líquidos usados nas medidas experimentais: \bullet CH₃I, \blacktriangle CCl₄, \ast CH₃NO₂, \star C₆H₅NO₂. Estas curvas foram obtidas por interpolação de valores experimentais conhecidos ¹²³.

O feixe primário é produzido no aparelho de Berlim através de uma fenda circular de saída da fonte de troca de carga, com 2 mm de diâmetro colocada à distância de 4.5 cm do centro de colisão e à distância de 3 cm da fenda de entrada do forno. Em Lisboa as duas fendas do forno têm 0.2 mm de largura e, estão separadas de 12 mm. A fenda de saída do forno dista 29 cm de uma fenda vertical de colimação em largura com 0.2 mm. Posteriormente, o feixe passa ainda por uma fenda horizontal de colimação vertical com 1 mm. Esta última fenda dista 9.5 cm da fenda anterior e 4 cm do centro de colisão.

O feixe primário e secundário cruzam a 90° e os alinhamentos foram efectuados com laser de He-Ne, lâmpada de halogéneos e dois catetómetros.

O volume de colisão é estimado em $0.3 \times 0.2 \times 0.4 \text{ cm}^3$ no caso do aparelho de Berlim, tendo 0.3 cm de altura e 0.4 cm de largura na direcção principal. Em Lisboa, o volume de colisão é estimado em $0.2 \times 0.1 \times 0.6 \text{ cm}^3$ tendo 0.2 cm de altura e 0.6 cm de largura na direcção principal.

Foi efectuada em Lisboa uma análise do comportamento da intensidade do feixe primário medida com o detector de Langmuir-Taylor em função da corrente que passa pelo filamento da fonte de troca de carga, para vários valores da tensão de aceleração. Os resultados são apresentados na Fig.3.16.

Verifica-se que a intensidade do feixe atinge um patamar para correntes de aquecimento acima de um certo valor limite, o qual gradualmente se desloca para valores cada vez maiores à

medida que a tensão de aceleração aumenta. Isto indica a existência de condições de limitação de carga espacial ¹¹¹.

A existência de uma temperatura óptima pode ser interpretada por um modelo desenvolvido por Pauly et al ¹²⁴ e

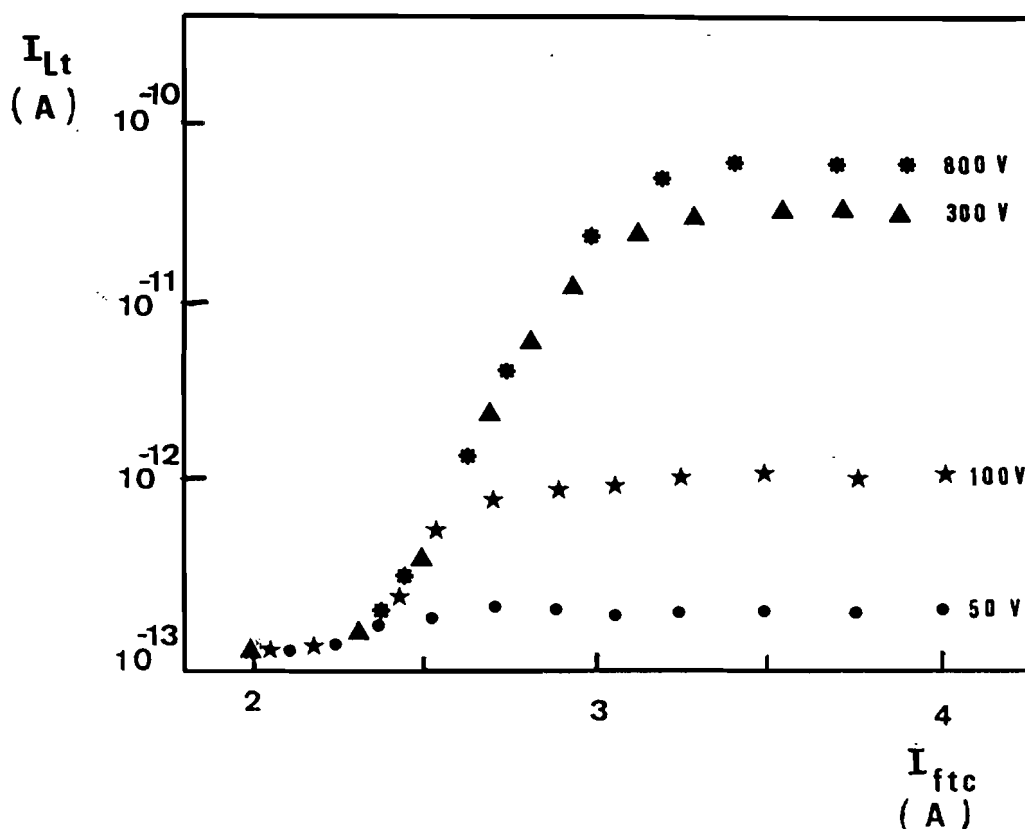


Fig. 3.16

Intensidade do feixe primário de potássio medido com o detector de neutras em função da corrente de aquecimento do filamento da fonte de troca de carga (I_{ftc}), a diversas tensões de aceleração do feixe. A temperatura do forno foi de 413 K e a tensão no tira-íons de 200 eV.

estendido por Kita et al ¹²⁵. Esse modelo considera que há quatro secções eficazes influenciando o processo de troca de carga: a secção eficaz total de troca de carga (Q1), a secção eficaz incompleta de

troca de carga (Q2) para ângulos de dispersão $0 \leq \theta \leq \theta_0$, a secção eficaz incompleta de atenuação do feixe iónico (Q3) e a secção eficaz incompleta de atenuação para o feixe neutro (Q4) para ângulos $\theta \geq \theta_0$. O ângulo θ_0 é o ângulo de dispersão a partir do qual a partícula se perde do feixe devido à sua grande divergência, e que varia consoante a geometria usada. Resolvendo as equações de velocidade, encontra-se a seguinte expressão para a intensidade I_0 do feixe neutro :

$$I_0 = I_+ \left[\frac{Q_2}{Q_1 + Q_3 - Q_4} \right] \exp(-nLQ_4) \left[1 - \exp[nL(Q_1 + Q_3 - Q_4)] \right] \quad (3.3)$$

onde I_+ é a intensidade do feixe iónico que entra no forno, n a densidade do vapor alcalino no forno e L o comprimento da região onde se dá a troca de carga. A densidade n pode ser estimada a partir da temperatura do forno, usando a fórmula de Clausius-Clapeyron.

Para a constante I_+ , a intensidade I_0 atinge um máximo para $n = n_m$:

$$n_m = \frac{1}{L(Q_1 + Q_3 - Q_4)} \ln \left[\frac{Q_1 + Q_3}{Q_4} \right] \quad (3.4)$$

A intensidade do feixe iónico I_+ pode também depender da densidade n no forno. O número de átomos I_f que saem por unidade de tempo através da fenda do forno com área A_0 e incidindo na área A_f do filamento é dado por ¹¹⁵

$$I_f = f\omega (4\pi d^2)^{-1} n v A_0 A_f \quad (3.5)$$

onde v é a velocidade média dos átomos no forno e d a distância entre a fenda do forno e o filamento; define-se um factor de correcção f_ω que tem em conta a integração pelo ângulo sólido subtendido pelo filamento de área A_f e que depende por conseguinte da geometria usada.

Uma fracção η_1 de I_f é ionizada no filamento e acelerada em direcção de novo ao forno. Devido à divergência do feixe introduzida pelo campo eléctrico entre o filamento e a fenda do forno, apenas uma fracção η_2 dos iões produzidos irão contribuir para a corrente I_+ . À medida que n aumenta, a corrente iónica total $\eta_1 I_f$ aumentará e finalmente tornar-se-á limitada pela carga espacial (ou seja, pela repulsão Coulombiana). Langmuir ¹²⁶ mostrou que o limite superior I_{\max} para a corrente total $\eta_1 I_f$ que pode ser extraída é:

$$I_{\max} = \frac{4}{9} e_0 A_f \left(\frac{2e}{m}\right)^{1/2} \frac{V_a^{3/2}}{d^2} \quad (3.6)$$

onde m é a massa e e a carga elementar. A presença da carga espacial causa um alargamento adicional do feixe iónico, dando origem a uma diminuição adicional de η_2 . Assumiu-se, entretanto, que η_2 é constante (o que é questionável, pois deve depender da temperatura do forno).

Este modelo também prevê um deslocamento da temperatura óptima do forno com o aumento da tensão de aceleração. Essa temperatura óptima coincide aproximadamente com a temperatura acima da qual a corrente iónica se torna limitada pela carga espacial.

O modelo explica ainda o facto da temperatura óptima para a produção do feixe iónico rápido ser inferior à de produção do feixe neutro.

Como já foi referido, a energia de aceleração não corresponde exactamente à tensão de aceleração. Isso deve-se não só ao efeito do potencial de contacto mas também a efeitos de carga espacial. Este efeito foi estudado por Aten e Los com um modelo unidimensional ¹¹¹. A diferença de potencial ΔV entre os extremos e uma certa posição intermédia tem um perfil parabólico, com um máximo no centro do feixe, dado por:

$$\Delta V = \frac{m^{1/2} W^2 J}{2^{3/2} \epsilon_0 (e V_a)^{1/2}} \quad (3.7)$$

onde J é a densidade de corrente iónica e W é a distância máxima do feixe à sua linha média. Como ΔV é proporcional a J , também deve ser proporcional à intensidade do feixe atómico rápido no centro da colisão de troca de carga. Ora, visto que J é proporcional a $V_a^{3/2}$, a equação anterior leva à conclusão que ΔV é proporcional a V_a , tal como foi verificado experimentalmente.

No entanto, o feixe iónico que não trocou de carga, devido à sua divergência, diminuirá drasticamente o seu valor de J ao longo do trajecto no interior do forno, o que implica uma redução de ΔV praticamente desprezável.

Pode-se pois considerar que a dispersão energética do feixe atómico rápido para um certo valor da tensão de aceleração (e que é tipicamente da ordem de 1% desta última) é determinada pelos seguintes efeitos:

- a queda de tensão ao longo da parte do filamento que contribui para a produção dos iões (este efeito dá uma dispersão energética que corresponde a uma largura a meia altura típica de 0.3 eV).
- a distribuição energética térmica dos iões formados no filamento aquecido a qual é tipicamente da ordem dos 0.1 eV.
- a pequena dispersão energética introduzida pelo processo de troca de carga, a qual deverá ser desprezável dado o processo ser ressonante.
- a dispersão já referida devido aos efeitos de carga espacial.

Em Lisboa, o fluxo do feixe térmico de potássio correspondente a uma temperatura do forno de 450 K foi estimado a partir de medidas efectuadas com o detector Langmuir-Taylor situado a 25 cm de distância da fonte de troca de carga, as quais conduziram ao valor de $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ⁶¹. A este fluxo corresponde uma densidade equivalente de $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, ou seja $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-3} \text{ str}^{-1}$. Por seu turno, o fluxo do feixe secundário, obtido na direcção principal é estimado em $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ à distância de 1.5 cm da fonte efusiva multicapilar ⁶¹. Por conseguinte, é da ordem de $10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ str}^{-1}$ (no caso da molécula de oxigénio), ou seja uma densidade equivalente próxima de $10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ str}^{-1}$.

3.2.2. - Sistemas de Detecção

No selector electrostático hemisférico de 180° usado no detector do aparelho de Berlim, foi montada à entrada e à saída uma fenda rectangular com 2 mm de altura e 1mm de largura. A distância da fenda de entrada do selector ao centro de colisão é de 4 cm.

O selector possui um raio interno r_i de 40 mm e um raio externo r_e de 52 mm, sendo por conseguinte o raio médio r_0 de 46 mm. Atendendo à expressão do ângulo de aceitação α_0 (ou divergência em relação a r_0) obtida para este tipo de detectores ¹²⁷

$$\alpha_0 = \sqrt{\frac{F}{4r_0}} \quad (3.8)$$

onde F é a largura das fendas, ela pode estimar-se em 0.07 radianos (=4°). Logo, a resolução angular das medidas é de 2°.

Por outro lado, a transmissão ou resolução teórica ($\Delta E/E$) omitindo o termo em α_0^2 , pode ser expresso por ¹²⁷:

$$\frac{\Delta E}{E} \approx \frac{F}{2r_0} \quad (3.9)$$

onde ΔE é a incerteza na energia cinética. Portanto, a resolução teórica estima-se em cerca de 1%.

Segundo Lacmann et al ¹¹⁰ a resolução obtida para um selector cilíndrico, anteriormente usado, com uma largura de entrada da ordem de 0.5 mm, é de 1%. Portanto, com o selector hemisférico de 180° que se usou nas medidas, consegue-se a mesma resolução colocando uma fenda de entrada com uma largura duas vezes maior, o que tem a vantagem de aumentar a sua

sensibilidade. O detector hemisférico de 180° tem ainda a vantagem de ter focagem bidimensional e não apenas unidimensional como acontece no caso dos selectores cilíndricos ¹²⁷.

A resolução angular do detector a pequenos ângulos de dispersão é determinada principalmente pelas dimensões do volume de colisão, e como se verá na secção seguinte, a ângulos de dispersão elevados a resolução energética influencia a resolução angular. A aceitação angular baseada na geometria do volume de colisão varia desde aproximadamente 1° a pequenos ângulos, até 2° a um ângulo de 60° . A aceitação do detector é, como se viu superior a 4° . Isto implica que a pequenos ângulos de dispersão haja uma grande porção de área ao longo da direcção do feixe alcalino que é visível pelo detector (o comprimento é aproximadamente proporcional a $1/\sin \theta$). Visto que o perfil do feixe secundário tem longas caudas ¹²², a dispersão proveniente delas resultará numa contribuição significativa para o sinal detectado. Uma vez que a fenda de entrada do selector é suficientemente larga e tendo em conta as dimensões do volume de colisão, a proximidade da fenda em relação a este e a pequena zona angular varrida $[-2^\circ, 6^\circ]$, conclui-se que não há necessidade de efectuar correcções ao volume de colisão quando se medem perfis angulares.

Tendo-se como objectivo a análise dos iões positivos, a calote exterior do selector é polarizada positivamente, enquanto que a calote interior fica negativa em relação à massa (vide Fig. 3.17). Esta escolha deve-se à necessidade de compensação da força centrífuga.

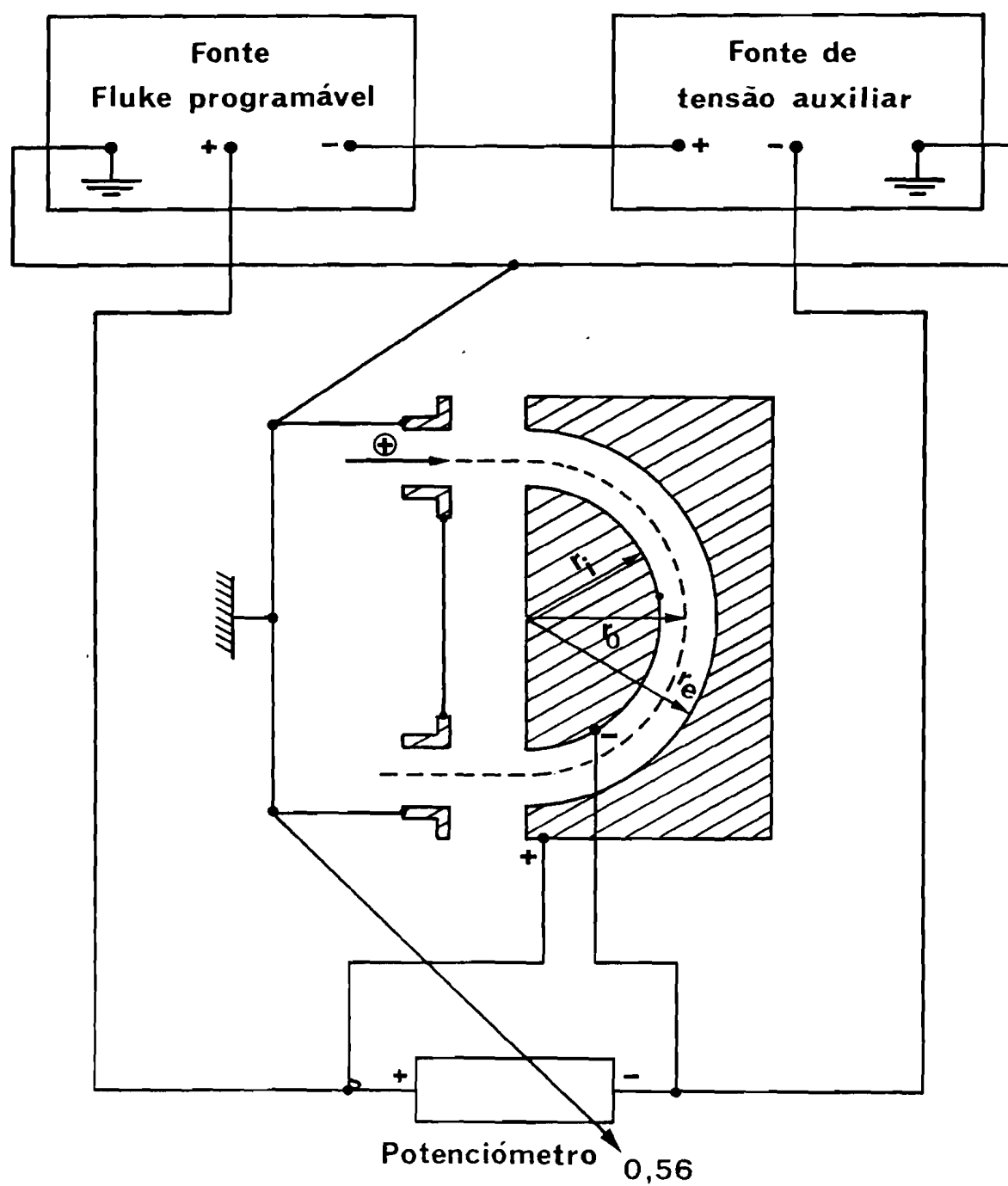


Fig. 3.17
Esquema das ligações eléctricas e polarizações do selector de energia

Neste tipo de analisadores de energia, o campo radial é descrito por 128:

$$\Phi(r) = \frac{r_i r_e \Delta V}{(r_e - r_i) r^2} \quad (3.10)$$

A diferença de potencial ΔV entre o eléctrodo interior e exterior (tensão de focagem) é, então, proporcional a $(1/r_i - 1/r_e)$. Portanto, tem-se que

$$V(r_0) - V(r_e) = \Delta V \frac{r_i}{r_i + r_e} = 0.435 \Delta V \quad (3.11)$$

$$V(r_i) - V(r_0) = \Delta V \frac{r_e}{r_i + r_e} = 0.565 \Delta V \quad (3.12)$$

Atendendo à igualdade entre a força de Coulomb e a força centrífuga e recorrendo à definição de energia cinética é, então, possível deduzir a expressão da tensão de focagem em função da energia cinética E das partículas carregadas (em electrões-volt):

$$\Delta V = E \left[\frac{r_e}{r_i} - \frac{r_i}{r_e} \right] \quad (3.13)$$

O factor $\left[\frac{r_e}{r_i} - \frac{r_i}{r_e} \right]$ designa-se por factor de transmissão teórico e tem o valor de 0.53.

A energia máxima dos iões positivos que pode ser analisada está, pois, dependente da tensão usada na fonte de alimentação através da relação anterior. Visto que a fonte FLUKE programável usa tensões inferiores a 110 Volts, não seria possível analisar

energias cinéticas superiores a 200 eV. Dado o interesse em usar uma vasta gama de energias de colisão que se estendesse pelas centenas de electrões-volt, teve de se superar esta limitação, usando uma outra fonte de maior precisão, e com tensão máxima de 300 Volts, ligada em série com a fonte programável (vide Fig.3.17). Esta associação, para além de permitir analisar energias até 750 eV, tem ainda a vantagem de diminuir o erro da tensão fornecida pela fonte FLUKE, o qual se determinou experimentalmente como sendo de cerca de 5% do valor da tensão. Assim, quando não se trabalha a energias muito altas, pode-se usar na fonte programável uma tensão inferior à que seria necessária se estivesse a funcionar só por si.

A energia cinética analisada será dada por:

$$\begin{aligned}
 E &= (\text{tensão fornecida pela fonte auxiliar} + \text{tensão fornecida} \\
 &\quad \text{pela fonte programável}) \times \text{FAC} + \text{FACOF} = \\
 &= \text{tensão fornecida pela fonte programável} \times \text{FAC} + \\
 &\quad \text{constante}
 \end{aligned}$$

Tanto o factor de calibração do selector (FAC) que é o inverso do factor de transmissão experimental, como o termo de "offset" do analisador (FACOF), foram obtidos experimentalmente, registando num registador X-Y a cada energia do feixe iónico primário, a taxa de contagens, detectada no multiplicador de electrões Bendix com um "ratemeter", em função da tensão de focagem aplicada ao selector. A variação e registo de ΔV foi feita através de um potenciómetro ligado a uma unidade controlada por um motor

externo. Obteve-se, então, uma relação linear ajustada aos pontos experimentais, alguns dos quais foram obtidos em doze dias diferentes. A partir da recta, obteve-se um valor nulo de "offset" e um factor de transmissão experimental de 0.5 (ou seja, $FAC=1.9$), o qual é da mesma ordem do valor teórico (0.53). Medindo experimentalmente a energia do feixe iónico primário em função, não agora do valor de ΔV correspondente ao máximo de intensidade detectada, mas sim em função do valor de ΔV correspondente à largura a meia altura (FWHM) da intensidade, obteve-se igualmente uma outra relação linear. Desta relação extrai-se um declive de 5×10^{-3} e um "offset" de 0.3 Volts. Este "offset" traduz a largura natural do próprio feixe iónico primário.

Registando simultâneamente com o registador X-Y mas noutro canal, a corrente iónica colectada na fenda de saída do selector electrostático (e medida com um electrómetro) em função de ΔV , obteve-se um comportamento idêntico e uma correspondência entre a taxa de contagens e a corrente iónica medida no electrómetro. De facto, 10^3 contagens por segundo equivalem a 0.3×10^{-11} A. Esta correspondência é independente das condições de produção do feixe primário e do tipo de iões em análise. Trata-se pois, de uma correspondência característica do selector electrostático.

Em condições normais de operação, as fendas de entrada e de saída do selector, estão ligadas à massa geral do aparelho. A focalização do feixe iónico primário foi efectuada usando os eléctrodos do "tira-iões", colocado em frente da fenda de saída da fonte de troca de carga, como lentes focalizadoras, às quais é aplicada uma tensão controlável. A detecção é feita

simultâneamente por colecção dos iões na fenda de entrada do selector electrostático, e medindo a taxa de contagens detectada pelo Bendix. A certa altura, obtem-se um mínimo de corrente colectada e um máximo de contagens medidas. Tal situação corresponde ao alinhamento pretendido.

Os perfis energéticos e angulares do feixe iónico primário, bem como a resolução experimental do selector foram também obtidos. O perfil energético e o perfil angular do feixe iónico foi obtido a várias energias de aceleração do feixe, introduzindo nos programas de computador que controlam a fonte FLUKE e a unidade de comando do motor passo a passo, um $FAC = 1.9$. Obteve-se então um espectro de energia dos iões primários que apresenta uma forma aproximadamente Gaussiana, com o máximo próximo do valor da energia de aceleração dividido por 1.9 ($=FAC$). O valor obtido será o novo valor de energia a introduzir no computador (mantendo-se o valor de energia nominal usada na fonte de troca de carga). Obtem-se, então, o verdadeiro perfil energético do feixe iónico primário, como por exemplo, o que está representado na Fig.3.18 obtido a 300 eV.

Dos espectros de K^+ medidos em diferentes dias e à mesma energia, concluiu-se que a diferença máxima nos potenciais de contacto é de 1 eV.

Medindo as FWHM dos vários espectros de energia obtidos a diferentes energias de aceleração e representando-as em gráfico, obteve-se a relação linear apresentada na Fig.3.19. O declive da recta dá o valor de 1% para a resolução experimental, o qual é idêntico ao previsto teoricamente.

A largura angular a meia altura do feixe iónico, medida com o sistema de detecção a rodar em torno do centro de colisão, foi de 2° a 100 eV e 1° a 300 eV. A direcção principal do feixe foi obtida previamente através da procura do máximo de intensidade iónica, efectuando vários varrimentos angulares do sistema de detecção.

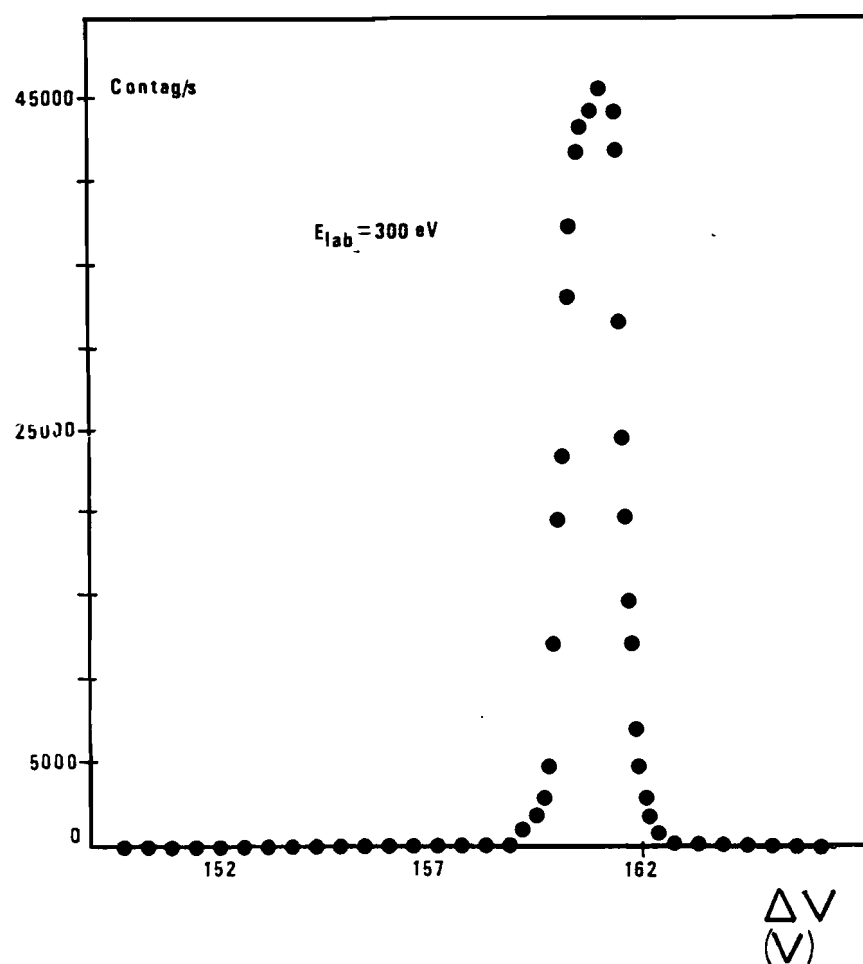


Fig. 3.18
Perfil de energia do feixe iónico primário obtido à energia de aceleração de 300 eV.

Todos os dias em que se obtiveram espectros de perda de energia dos iões K^+ produtos da colisão, teve-se o cuidado de registar previamente o perfil do feixe iónico primário, por forma a obter o valor de energia a que corresponde o máximo de intensidade dos iões primários. A perda de energia em laboratório, pode ser obtida pela diferença entre o máximo do perfil de iões primários e o máximo do perfil dos iões K^+ produtos da colisão, multiplicada pelo factor de calibração do analisador electrostático. Isto é válido, porque como o processo de troca de carga é ressonante, admite-se que o perfil de energia do feixe iónico primário é idêntico ao do próprio feixe neutro.

Em Lisboa tem-se a possibilidade de efectuar uma selecção em massa das espécies iónicas provenientes da molécula alvo, após a colisão com o átomo alcalino, usando um espectrómetro de tempo de voo focalizador. Este espectrómetro resulta da associação do analisador de tempo de voo já descrito na secção 1.2 deste capítulo, com um espectrómetro de coincidências constituído pelo conversor tempo-amplitude e pelo analisador multicanal funcionando em modo de análise de amplitude.

Ao fim de um certo tempo, ou seja, ao fim de um elevado número de períodos do sinal eléctrico de pulsação da grelha extractora, o espectro de tempo de voo de dois iões X e Y, apresentará a distribuição estatística da frequência de ocorrência dos possíveis pares (sinal periódico de START, sinal no STOP provocado por um ião X) e (sinal periódico de START, sinal no STOP provocado por um ião Y). A probabilidade para que um impulso fornecido ao START seja acompanhado, dentro de um intervalo de

tempo $\pm \tau$, por um outro precedente do STOP, é igual a $2 \tau N_B$, sendo N_B a taxa de contagens que ataca o STOP. Visto que chegam ao START do circuito de coincidências N_A impulsos por unidade de tempo, então, o número de coincidências fortuitas é:

$$C_f = 2 \tau N_A N_B \quad (3.14)$$

Com o medidor de taxas de contagens ("ratemeter"), pode-se medir C_f , N_A e N_B , e portanto, determinar o tempo de resolução τ do espectrómetro de coincidências. Um exemplo típico é a situação em que $N_A = 10$ contagens/s, $N_B = 103$ contagens/s e $C_f = 5$ contagens/s. Neste caso, $\tau = 25 \mu s$, que é um tempo da mesma ordem de grandeza do valor escolhido no conversor tempo-amplitude. Interessa sempre aumentar ao máximo a razão sinal/ruído, ou seja, a razão entre coincidências verdadeiras C_v (impulsos registados simultaneamente e que contribuem para os picos dos espectros) e as coincidências fortuitas (impulsos não simultâneos que correspondem à linha de base dos espectros de tempo de voo). Uma vez que N_A é a frequência de pulsação, tem-se que $N_B = N_A \epsilon$, sendo ϵ a eficiência de detecção dos iões. Então, uma vez que as coincidências medidas C_m são dadas pelo valor de N_B , e que

$$C_v = C_m - C_f = N_A \epsilon - 2 \tau N_A^2 \epsilon = N_A \epsilon (1 - 2 \tau N_A) \quad (3.15)$$

pode calcular-se a razão sinal/ruído por:

$$\frac{C_v}{C_f} = \frac{1}{2 \tau N_A} - 1 \quad (3.16)$$

Considerando que os iões são igualmente acelerados e focalizados, descrevendo, por conseguinte, trajectórias equivalentes e tendo energias cinéticas idênticas, obtém-se que

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \quad (3.17)$$

em que t_1 e t_2 são os tempos de voo dos iões de massa m_1 e m_2 .

Devido ao atraso t_a das vias electrónicas que fazem o START e o STOP no conversor tempo-amplitude, os números de canal c_1 e c_2 não correspondem directamente aos valores de t_1 e t_2 . É, pois, necessário determinar a translação c_0 , de modo a obter uma escala absoluta de tempos de voo. Sendo f_t a constante canal-tempo do espectrómetro, pode-se escrever:

$$t_1 = c_1 f_t + t_a = (c_1 + c_0) f_t \quad (3.18)$$

$$t_2 = c_2 f_t + t_a = (c_2 + c_0) f_t \quad (3.19)$$

Logo, usando estas expressões juntamente com (3.17), pode obter-se o valor da constante c_0 , através de

$$\sqrt{\frac{m_1}{m_2}} = \frac{c_1 + c_0}{c_2 + c_0} \quad (3.20)$$

pois conhece-se para uma dada molécula de calibração (por exemplo O_2 quando dá O^- e O_2^-) os valores de m_1 e m_2 e conhece-se também a constante f_t do espectrómetro. Esta última, é dada pela correspondência entre o número total de canais e a gama de tempo escolhida com o conversor tempo-amplitude mais o eventual tempo de atraso introduzido propositadamente por unidades de atraso electrónico nas vias do STOP e do START.

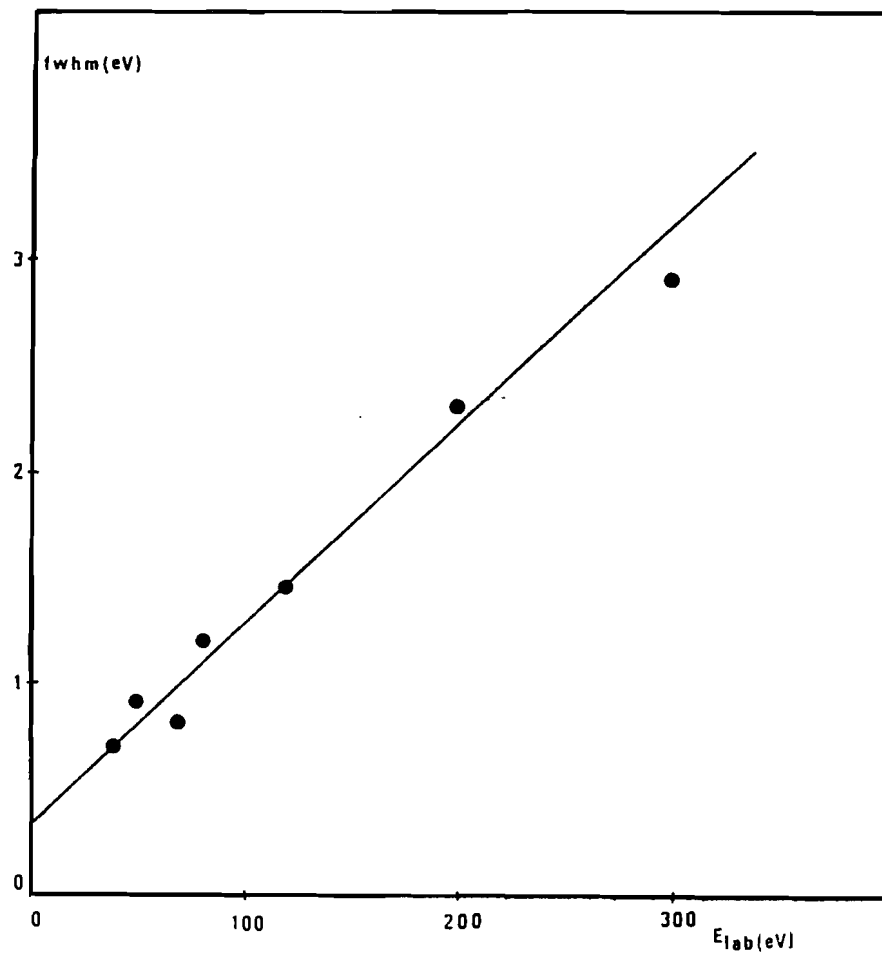


Fig. 3.19
Largura a meia altura do perfil de perdas de energia do feixe iónico primário em função da sua energia de aceleração.

Uma vez que se considera idêntica a energia cinética dos iões, pode obter-se a resolução do espectrómetro de massa através de :

$$\Delta E = 0 = \frac{1}{2} v^2 \Delta m + \frac{1}{2} m \Delta(v^2) \quad (3.21)$$

ou seja,

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta(v^2)}{v^2} = 2 \frac{\Delta t}{t} \quad (3.22)$$

Aplicando esta expressão às posições dos máximos e das FWHM dos picos nos espectros obtidos, por exemplo, para o nitrometano (vide capítulo 4 na Fig. 4.5) obtêm-se os seguintes valores de resolução espectral experimental:

$$\frac{\Delta m_{O^-}}{m_{O^-}} \approx 5\% \quad \frac{\Delta m_{CH_3NO_2^-}}{m_{CH_3NO_2^-}} \approx 15\% \quad (3.23)$$

Esta resolução espectral é fortemente dependente da distribuição temporal dos iões a qual, como se verá na secção 3.2, é condicionada pela distribuição espacial inicial dos iões.

Valores típicos de tempo de voo para diversas espécies carregadas podem ser estimados teoricamente, considerando movimento uniformemente acelerado nas várias regiões de aceleração do espectrómetro e movimento uniforme nas duas regiões livres de campo (vide Fig. 3.8). Tais estimativas conduzem aos tempos de voo totais de 40 ns para electrões, 12 μ s para o NO₂ e 21 μ s para o I. Permitem também concluir que aproximadamente 25% do tempo total de voo é passado na primeira região de aceleração. No respeitante às espécies iónicas, estes valores são inferiores em cerca de 2 μ s aos valores obtidos experimentalmente, o que é indício da possibilidade das espécies não seguirem exactamente trajectórias rectilíneas. O valor obtido experimentalmente para os electrões é da ordem de 2 μ s. Tal facto pode estar relacionado com dois aspectos. Por um lado, a sua elevada razão carga/massa faz com que se desviem facilmente sob a influência do campo magnético terrestre (de notar que o

espectrómetro não dispõe de qualquer blindagem para campos magnéticos externos) e, por outro lado, dados os baixos tempos de voo envolvidos há uma grande sensibilidade à duração e frequência do sinal de pulsação da grelha extractora.

O facto de se ter podido detectar a produção de electrões com clareza, deve-se à eliminação de outros picos parasitas que apareciam inicialmente também a muito baixos tempos de voo e que tinham origem no ligar e desligar dos antigos controladores de temperatura da fonte do feixe primário, os quais eram de funcionamento descontínuo. Com a montagem de controladores contínuos de temperatura, já anteriormente descritos, obtêm-se espectros com total ausência de picos, quando se pretendem medir espécies iónicas a baixas energias de aceleração do feixe primário e na ausência total de feixe secundário.

Quando se medem espécies positivas com o espectrómetro de tempo de voo e apenas na presença do feixe de potássio, tendo este uma energia de aceleração da ordem das centenas de eV, aparece um pico correspondente à massa 39 do potássio. Esse pico pode ser atribuído aos iões K^+ de energia térmica, provenientes de colisões entre as partículas neutras do próprio feixe primário ("merging beams"), pois os iões K^+ hipertérmicos têm velocidades muito elevadas e não são extraídos para o analisador de tempo de voo pelo fraco campo eléctrico extractor aplicado. A densidade equivalente do feixe primário térmico é, como já foi referido, da ordem de $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-3} \text{ str}^{-1}$. Para átomos hipertérmicos a velocidade é, a 100 eV cerca de 100 vezes superior à dos átomos térmicos. Dada a grande diferença de velocidades entre os átomos

hipertérmicos e térmicos, estes últimos comportam-se como se estivessem em repouso face aos primeiros e, portanto, tudo se passa como se se tratasse de uma zona de colisão. Os átomos de potássio que perdem electrões são os que possuem energia térmica e, por conseguinte, os electrões podem ser extraídos numa configuração de análise de tempo de voo para espécies negativas. De facto, observou-se a presença de um pequeno patamar no início da escala dos tempos de voo, o qual pode ser atribuído a electrões que aparecem retardados pelos motivos já enunciados atrás. Também não é de excluir a produção de electrões por colisão do feixe alcalino com as superfícies, numa zona vista pelo campo extractor.

3.3. - Tipos de Medidas Efectuadas em Espectroscopia Colisional

3.3.1. - Secções Eficazes Diferenciais

O estudo experimental dos processos moleculares envolvendo colisões inelásticas, baseia-se no método da espectroscopia colisional ¹²⁹. Devido à grande diferença de velocidades entre o feixe térmico alvo à temperatura ambiente e o feixe projectil hipertérmico na gama dos $10\text{-}10^3$ eV, as partículas alvo podem, nesta situação experimental, ser consideradas em repouso, o que permite uma grande simplificação na descrição cinemática.

Considere-se a colisão entre a partícula projectil 1 de massa m_1 e a partícula alvo 2 de massa m_2 , e definam-se as fracções mássicas e a razão mássica por:

$$f_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad f_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.24)$$

$$\gamma = \frac{f_1}{f_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad (3.25)$$

As características do processo de dispersão são determinadas pelo potencial de interacção $V(r)$ onde $r = r_2 - r_1$. Sendo a colisão inelástica, haverá transformação de uma certa quantidade ΔE (perda de energia no referencial CM, ou seja a inelasticidade) da energia cinética inicial do projectil E_0 ($E_0 = E_{CM}/f_2$, onde E_{CM} é a energia de colisão no referencial CM) em energia interna e translacional das partículas formadas a partir do alvo, após a colisão:

$$\Delta E = E_0 - E'_1 - E'_2 \quad (3.26)$$

onde E'_1 e E'_2 representam as energias das partículas 1 e 2 após a colisão.

Nestes processos inelásticos, pelo menos duas curvas de energia potencial estão envolvidas e pode demonstrar-se que na maioria dos casos, a dispersão pode ser descrita por um só potencial médio $\bar{V}(r)$ ¹³⁰. No referencial centro de massa, o problema da dispersão das duas partículas é reduzido ao de uma partícula de massa m movendo-se nesse potencial médio e cuja função de deflexão é calculada pela expressão (1.8) em que V é substituído por \bar{V} .

Quando se medem secções eficazes diferenciais, os resultados são obtidos no sistema de laboratório, sendo então importante conhecer as relações entre esses resultados e a correspondente secção eficaz diferencial $\sigma(\theta)$ no sistema CM. Seja $I_d(\chi)$ o número de partículas dispersas por unidade de tempo e que chegam à entrada do detector diferencial, o qual está posicionado ao ângulo de laboratório χ à distância D do centro do volume de colisão, e fazendo um ângulo ϕ em relação ao plano de colisão. Assumindo que a velocidade do alvo em laboratório é nula, o ângulo ϕ não necessita de ser considerado na transformação $LAB \leftrightarrow CM$ ¹³². Tratando-se de um processo com uma perda de energia ΔE e tendo uma secção eficaz dupla $\sigma(\theta, E_{CM}, \Delta E)$, será:

$$I_d(\chi) = \int_{V_c} d\mathbf{r} \int_{\Delta\Omega_d} n_1(E_{CM}) n_2 v \sigma(\theta, E_{CM}, \Delta E) \frac{d\omega}{d\Omega}(\theta, E_{CM}, \Delta E) d\Omega \quad (3.27)$$

V_c é o volume de colisão, n_1 e n_2 são as densidades dos feixes neste volume, $d\Omega$ o elemento de ângulo sólido no sistema LAB e $d\omega$ o elemento de ângulo sólido no sistema CM; v é a velocidade relativa tomada como sendo a velocidade do projectil em laboratório; $d\omega/d\Omega$ é o Jacobiano para a transformação de s do sistema CM para o sistema LAB, o qual é determinado a partir de (I.3) e (I.4) usando a igualdade $2\pi\sigma(\theta)\sin\theta d\theta = 2\pi\sigma(\chi)\sin\chi d\chi$ (vide Apêndice I):

$$\frac{d\omega}{d\Omega}(\theta, E_{CM}, \Delta E) = \frac{|1 + 2\lambda_i \cos\theta + \lambda_i^2|^{3/2}}{|1 + \lambda_i \cos\theta|} \quad (3.28)$$

onde λ_i é definido por (I.8) e (I.9).

As dimensões do volume de colisão são pequenas comparadas com a distância D entre o centro deste volume e a entrada do detector. Por conseguinte, $\Delta\Omega_d$ é aproximadamente o mesmo para todos os pontos do volume de colisão. Considerando que a integranda de (3.27) é fracamente dependente de θ dentro do ângulo sólido $\Delta\Omega_d$, obtém-se:

$$I_d(\chi) \approx n_1(E_{CM}) n_2 v \bar{\sigma}(\theta, E_{CM}, \Delta E) \overline{\frac{d\omega}{d\Omega}}(\theta, E_{CM}, \Delta E) \Delta\Omega_d V_c \quad (3.29)$$

onde $\bar{\sigma}$ e $\overline{d\omega/d\Omega}$ se referem a médias estimadas a todos os ângulos θ que contribuem para o sinal $I_d(\chi)$. Esta gama angular $\Delta\chi$ é determinada pelo efeito combinado das dimensões do volume de colisão e da abertura do detector angular. Para o ângulo $\chi_{i,máx}$ o Jacobiano tem uma singularidade, o que significa que existe um avolumar de partículas dispersas à volta deste ângulo. Contudo, experimentalmente $\Delta\Omega_d$ é finito e $\overline{d\omega/d\Omega}$ pode ser calculado por:

$$\overline{\frac{d\omega}{d\Omega}}(\theta, E_{CM}, \Delta E) \approx \left| \frac{\Delta\omega}{\Delta\Omega} \right| = \left| \frac{\sin\theta\Delta\theta}{\sin\chi\Delta\chi} \right| \quad (3.30)$$

Deste modo, a singularidade é removida devido a efeitos de aparelho, embora mesmo assim exista uma acumulação à volta de $\chi_{i,máx}$.

Como se constata de (I.5) e (I.6), a energia das partículas dispersadas é dependente do ângulo de dispersão. Devido a isso, uma variação $\Delta\chi$ dentro de elemento de ângulo sólido, dá origem a uma largura energética Δ_{ang} dada por

$$\Delta E_{ang} \approx \Delta\chi_i (\partial\chi_i/\partial E'_1)^{-1} \quad (i=1,2) \quad (3.31)$$

As derivadas parciais $\partial\chi_1/\partial E'_1$ e $\partial\chi_2/\partial E'_2$ podem ser obtidas a partir de (I.12) e (I.13):

$$\partial\chi_1/\partial E'_1 = \frac{E_0\Delta E - (1-\gamma)E_0^2 - (1+\gamma)E_0E'_1}{4\gamma(E_0E'_1)^{3/2} \sin\chi_1} \quad (3.32)$$

$$\partial\chi_2/\partial E'_2 = \frac{(\Delta E/E'_2) - (1+1/\gamma)}{4(E_0E'_2/\gamma)^{1/2} \sin\chi_2} \quad (3.33)$$

Se ΔE_{ang} exceder a resolução energética do sistema de detecção, as partículas detectadas a uma certa energia fixa são originárias de uma gama angular que é menor que $\Delta\chi$ e por conseguinte, não é medido todo o sinal de partículas dispersas. Este efeito é muito pronunciado próximo de $\chi_{i,máx}$. Para este ângulo, as derivadas (3.32) e (3.33) são próximas de zero e originam uma grande largura energética ΔE_{ang} . Para se calcular o sinal total proveniente de $\Delta\chi$ tem de se integrar o sinal ao longo da gama de energia de detecção

em causa. Mesmo se o processo tivesse uma perda de energia ΔE bem definida, e o feixe projectil fosse monoenergético, haveria uma largura no espectro, a qual representa a convolução da resolução do detector com a resolução induzida ΔE_{ang} .

O Jacobiano para a transformação de intensidades no espaço de velocidades é $(v_{CM}/v_{LAB})^2$ ¹⁰, e portanto:

$$I_{CM}(v_{CM}, \omega) = (v_{CM}/v_{LAB})^2 I_{LAB}(v_{LAB}, \Omega) \quad (3.34)$$

onde I é a intensidade e v a velocidade. Mudando de velocidades para energias, obtem-se a intensidade I' . O fluxo após a colisão à energia E'_1 e ângulo Ω é

$$S = I'_{LAB}(E, \Omega) \Delta E_L \Delta \Omega \quad (3.35)$$

Então, usando (3.34) vem:

$$I'_{CM} = (v_{CM}/v_{LAB}) [S/(\Delta E_L \Delta \Omega)] \quad (3.36)$$

Substituindo as velocidades por energias medidas e usando a proporcionalidade entre ΔE_L e E'_1 para um $\Delta \Omega$ constante pode escrever-se:

$$I'_{CM} = [m_2/(m_1 + m_2)E_0 - \Delta E]^{1/2} E'^{-3/2}_1 S \quad (3.37)$$

I'_{CM} para intensidades constantes dos reagentes é proporcional a uma secção eficaz diferencial dupla $d^2\sigma/d\omega dE_{CM}$.

Dados os condicionalismos experimentais, uma secção eficaz diferencial é muitas vezes apresentada em unidades arbitrárias, ou seja, como uma quantidade relativa. Expressá-la em unidades absolutas ($\text{cm}^2 \text{ str}^{-1}$) requer o conhecimento das dimensões do volume de colisão, do ângulo de aceitação do detector e o valor das intensidades dos dois feixes. O conhecimento do valor absoluto da intensidade do feixe secundário está sujeito a grandes incertezas e

daí que se tenham medido intensidades relativas, as quais são corrigidas para os efeitos de aparelho e transformadas a seguir para o referencial CM.

Com a chamada representação de Smith ¹³³, a secção eficaz diferencial reduzida , $\sigma(\theta)\theta\sin\theta$ é função do ângulo de dispersão reduzido $\tau_{CM} = E_{CM}\theta$, o que permite compilar num só gráfico, os resultados experimentais tomados numa larga gama de energias. A sua validade é limitada ao caso da dispersão de pequenos ângulos (que se concretiza normalmente quando o parâmetro de impacto é elevado) ou a energias elevadas. Pode-se mostrar que nesse caso, τ_{CM} é apenas função da distância de máxima aproximação r_0 (ou do parâmetro de impacto b) ¹³³ quando se expande a função de deflexão e a secção eficaz em potências de E_{CM}^{-1} (princípio de escala). Todas as características que ocorrem a valores próximos de um certo τ_{CM} , para diferentes energias de colisão, são originadas numa região comum do potencial de interacção, porque um τ_{CM} constante implica $b \approx \text{const.}$ e $r_0 \approx \text{const.}$ Outra vantagem da multiplicação de $\sigma(\theta)$ por $\sin\theta$ é o facto dela remover o comportamento singular de $\sigma(\theta)$ quando $\theta \rightarrow 0$, permitindo uma fácil identificação de comportamentos anormais a pequenos ângulos. Para ângulos próximos de π radianos, a secção eficaz reduzida fica apenas igual $\sigma(\theta)$. Para ângulos intermédios, nenhuma das duas representações pode ser usada. Como τ_{CM} é uma função bem definida de r_0 a pequenos ângulos, pode então usar-se o próprio r_0 como uma unidade reduzida nos casos em que τ_{CM} não é uma boa grandeza. Por exemplo, para um potencial de Born-Mayer no sistema Na+I e para grandes valores de τ_{CM} , deixa de haver

linearidade entre τ_{CM} e r_0 ; além disso, τ_{CM} deixa de ser independente da energia para $\tau_{CM} > 10 \text{ KeV.grau}$. Neste trabalho usar-se-à a representação polar, $\sigma(\theta)\text{sen}\theta$ vs τ_{CM} , a qual também permite ultrapassar a singularidade na origem e compilar os resultados numa larga gama de energias, pois os ângulos reduzidos em jogo nunca excedem normalmente aquele valor de 10 KeV.grau . Assim, para pequenos ângulos e energias elevadas a secção eficaz diferencial polar é em primeira aproximação apenas dependente do produto $E_{CM}\theta$.

As intensidades de iões K^+ medidas em Berlim são compensadas para a transmissão do analisador, transformadas para o referencial CM e normalizadas ao valor de pico máximo. Quando se realiza um perfil angular a uma perda de energia fixa, é preciso calcular para cada posição angular, a tensão de focagem no analisador de energia. Com este fim, existe um programa de computador que efectua esses cálculos, e envia para a fonte de tensão programável o valor da tensão de focagem a aplicar. Cada posição angular é, por seu turno, definida por outro programa que controla um motor passo a passo, via unidade de controlo deste mesmo motor.

Uma primeira medida angular, realizada a uma perda de energia fixa correspondente ao valor máximo de tensão de focagem obtido no perfil de energia do feixe iónico primário, dá indicação da posição da direcção principal, com base em que à direita e à esquerda dessa direcção, o perfil angular é simétrico. Tanto os espectros de perdas de energia como os perfis angulares medidos resultam da sobreposição de vários varrimentos sucessivos (no

primeiro caso de tensões de focagem e no segundo caso de ângulos).

O "offset" do analisador electrostático (FACOF), varia ligeiramente de dia para dia, devido a variações nos potenciais de contacto. Quando os iões alcalinos atravessam o forno e o analisador de energia (estes últimos apesar de estarem aquecidos, estão recobertos de metal alcalino que se vai depositando) são em parte travados, devido ao potencial positivo provocado pelo metal alcalino depositado. Então, a energia dos iões será inferior ao potencial nominal de extracção. Por esse motivo, o FACOF é determinado diariamente, tendo-se o cuidado de obter perfis de energia do feixe primário de K^+ antes dos espectros de perdas e dos perfis angulares.

A largura a meia altura (FWHM) de um determinado pico de perda de energia devido a efeitos de aparelho, pode ser estimada, tendo em conta as considerações tecidas na secção anterior, em $(0.3 + 10^{-2} E'_1)$ onde E'_1 é a energia do ião K^+ dispersado.

A escala de perdas de energia é bastante sensível a diferenças na função de trabalho das diferentes partes da fonte de alcalinos, do volume de colisão e do analisador electrostático e daí que ela possa apresentar variações entre 1 a 2 eV. Torna-se, pois, necessário efectuar uma calibração do analisador in situ com um gás para o qual seja bem conhecido o espectro de perdas de energia. Tal é o caso do espectro de tetracloreto de carbono 62 , obtido a uma energia de colisão CM igual a 39 eV. Comparando esse espectro, com o obtido à mesma energia (vide Fig.6.3), verifica-se que o deslocamento da escala devido aos potenciais de contacto é da ordem de 1 eV. Da Fig.6.3 também se constata que a FWHM obtida

pelo autor é de 1.2 eV enquanto que a determinada em ⁶² é 1.6 eV. Tal diferença pode ser atribuída à melhor resolução energética do analisador de energia hemisférico de 180° usado neste trabalho, face ao analisador cilíndrico de 90° utilizado em ⁶².

O critério de paragem na acumulação de sinal usado na obtenção dos espectros foi o de estes apresentarem uma razão sinal/ruído aceitável, o que por vezes implica tempos de acumulação de várias horas. Admitindo uma estatística de acumulação de Poisson (em que o erro é tomado como o desvio padrão, o qual é dado aproximadamente pela raiz quadrada da média) o erro é obtido pela raiz quadrada do número de contagens. Assim, nas secções eficazes diferenciais polares o erro é calculado pelo produto entre a raiz quadrada do número de contagens e o seno do ângulo de dispersão.

3.3.2. - Secções Eficazes Totais e Dissociação Induzida por Colisão

Em Lisboa, os iões negativos (ou positivos) provenientes da molécula alvo, e formados após a colisão, são extraídos, tal como já foi referido, por um campo eléctrico apropriado. Pode-se considerar que esses iões são extraídos na sua totalidade, dado que se admite serem formados após a colisão com velocidades muito baixas. Os átomos neutros de potássio ao colidirem com os alvos moleculares, são atenuados devido aos processos elásticos e inelásticos, entre os quais a transferência de electrão, no qual há formação de K^+ e o qual se admite possuir uma secção eficaz Q . A intensidade de átomos neutros alcalinos I que não sofrem colisões é dada por

$$I = I_0 \exp(-nlQ) \quad (3.38)$$

em que I_0 é a intensidade do feixe neutro alcalino hipertérmico, n a densidade equivalente do feixe molecular alvo na região de colisão e l a espessura desta região. Portanto, a intensidade, I_+ , de iões positivos K^+ formados após a colisão será:

$$I_+ \approx I_0 - I = I_0 [1 - \exp(-nlQ)] \quad (3.39)$$

o que em situações de colisão binária se transforma em

$$I_+ \approx I_0 n l Q \quad (3.40)$$

A secção eficaz Q é um somatório de secções eficazes parciais correspondentes às várias espécies negativas (ou positivas) provenientes da molécula alvo, por processos que também produzam iões. Essas espécies derivadas da molécula alvo podem

ser discriminadas em massa pelo espectrómetro de tempo de voo. Por outro lado, a intensidade I_0 é controlada pelo detector de Langmuir-Taylor. A densidade n é mantida constante durante as medidas, controlando a pressão de introdução do feixe secundário. Consequentemente, é possível obter secções eficazes totais parciais relativas, a partir dos espectros de tempo de voo. Os tempos de acumulação necessários para obtenção de um espectro com estatística aceitável, variam com a secção eficaz e por conseguinte, estão dependentes da energia de colisão, podendo em alguns casos serem necessárias várias horas. A taxa de contagens correspondente a cada massa é obtida pela divisão entre a área de cada pico e o tempo de acumulação. Seguidamente, é feita a divisão pela intensidade I_0 medida com o detector de neutras e finalmente é feita a normalização ao valor máximo calculado para as várias energias de colisão.

Começando por admitir que todos os iões provenientes do alvo molecular são formados com velocidade nula, a FWHM dos picos estará dependente apenas da resolução temporal com que os iões são extraídos. A perda de resolução deve-se ao facto de existir uma distribuição do campo eléctrico ao longo da altura do volume de colisão, a qual pode ser considerada Gaussiana, em primeira aproximação, dada a forma trapezoidal daquele volume tendo em conta as penumbras do feixe primário. A distribuição correspondente de energia será:

$$P(E) dE = C_1 \exp\left[-\left(\frac{E-E_0}{\epsilon}\right)^2\right] \quad (3.41)$$

onde ϵ é a FWHM, E_0 a energia nominal e C_1 é a constante de normalização. Uma vez que por definição de energia cinética e num movimento uniformemente acelerado se tem que

$$E = mv^2/2 = 2ms^2/t^2 \quad (3.42)$$

em que s é a distância percorrida, obtem-se por diferenciação que

$$dE = (-4ms^2/t^3) dt \quad (3.43)$$

o que permite chegar à expressão da distribuição temporal provocada pela perda de resolução energética:

$$P_1(t) = P_1[t(E)] \left| \frac{dE}{dt} \right| = 4 C_1 \exp \left[- \left(\frac{(ms^2/t^2) - (ms^2/t_0^2)}{\epsilon} \right)^2 \right] ms^2/t^3 \quad (3.44)$$

Esta distribuição tem o máximo para $t = t_m$ quando a sua primeira derivada se anula. Lembrando que

$$2ms^2/(\epsilon t_0^2) = E_0/\epsilon \quad (3.45)$$

obtem-se

$$\left(\frac{t_m}{t_0} \right)^2 = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon}{E_0} \right)^2 + \text{termos de ordem superior em } \left(\frac{\epsilon}{E_0} \right)^2 \quad (3.46)$$

Portanto, $t_m = t_0$, ou seja, a posição do máximo dos picos nos espectros de tempo de voo não é afectada pela perda de resolução energética. Por outro lado,

$$P_1(t_0) = 4C_1 ms^2/t_0^3 = 2C_1 E_0/t_0 = 2C_1 E_0/(s\sqrt{2m/E_0}) \quad (3.47)$$

Aproximando a FWHM da distribuição temporal com a de uma Gaussiana, tem-se

$$\varepsilon = 0.47/P_1(t_0) = 0.47t_0/(2C_1E_0) = 0.47s\sqrt{2m/E_0}/(2C_1E_0) \quad (3.48)$$

Portanto, a FWHM dos picos de tempo de voo, provocada pela perda de resolução energética é aproximadamente proporcional à raiz quadrada da massa.

A perda de resolução temporal deve-se a que os iões não são formados num só plano de colisão mas sim ao longo de um certo volume de colisão. Na primeira região de aceleração, e considerando apenas espécies monocarregadas tem-se que

$$V = \frac{1}{2} m \left(\frac{ds}{dt}\right)^2 \quad (3.49)$$

onde V é o potencial eléctrico, m a massa e s a distância percorrida pela espécie em causa. Pode admitir-se uma variação linear do potencial eléctrico:

$$V(s) = \Delta V \cdot s/L \quad (3.50)$$

onde ΔV é a diferença de potencial entre os dois eléctrodos por unidade de comprimento e L a distância entre eles. Portanto, atendendo a (3.49) e integrando fica

$$\int_0^t dt = \sqrt{\frac{mL}{2\Delta V}} \int_{L/2}^s s^{-1/2} ds \quad (3.51)$$

donde se obtem o tempo de voo do ião na primeira região de aceleração em função da sua posição de formação:

$$t = 2 \sqrt{\frac{mL}{2\Delta V}} (\sqrt{s} - \sqrt{L/2}) \quad (3.52)$$

A distribuição espacial trapezoidal definida pela geometria dos feixes para os iões formados na colisão pode agora, em primeira aproximação, considerar-se uma distribuição rectangular:

$$P(s) ds = C_2 \quad \text{com} \quad 0 \leq s \leq h \quad (3.53)$$

em que h é a altura do volume de colisão e C_2 é a constante de normalização obtida de forma que $\int P(s)ds = 1$, ou seja, $C_2 = 1/h$.

Pode agora calcular-se a distribuição temporal provocada pela distribuição espacial rectangular:

$$\begin{aligned} P_2(t) &= P_2[t(s)] \left| \frac{ds}{dt} \right| = \\ &= (1/h) \left[\sqrt{\frac{2\Delta V}{mL}} + \frac{\Delta V}{mL} t \right] \quad \text{para} \quad t(s=h) \leq t \leq t(s=0) \end{aligned} \quad (3.54)$$

Trata-se, portanto, de uma distribuição triangular em tempo, cuja FWHM é proporcional \sqrt{m} .

Atendendo às duas distribuições temporais calculadas, $P_1(t)$ e $P_2(t)$, que correspondem a volumes de colisão, respectivamente gaussianos e triangulares em altura, é lícito concluir que a distribuição temporal real deverá possuir uma FWHM aproximadamente proporcional à raiz da massa das partículas. Isto porque, a situação real trapezoidal se deverá situar entre aquelas duas situações.

Uma vez que a posição do máximo do pico não varia devido à perda de resolução temporal motivada pelo volume de colisão, e

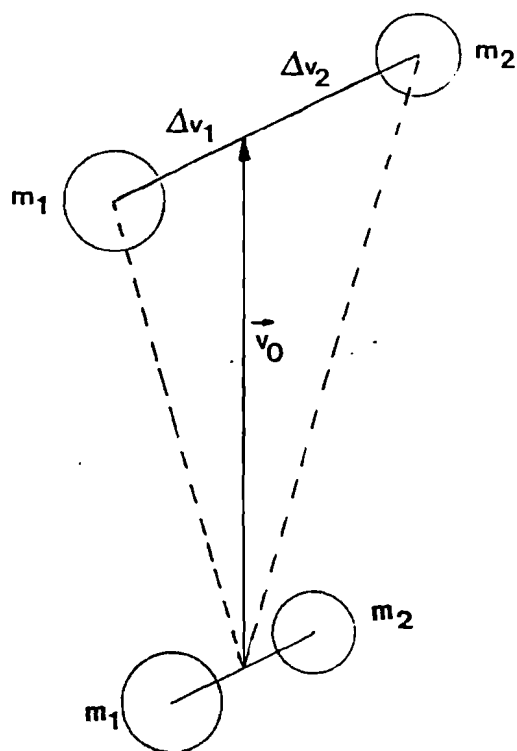


Fig. 3.20

Representação esquemática da libertação de energia cinética que ocorre na dissociação do ião molecular.

que a FWHM dos picos varia com \sqrt{m} , todas as alterações que possam ocorrer na prática a estes comportamentos, ficam-se a dever certamente ao facto de os iões poderem não ser formados com velocidade nula após a colisão. Um exemplo desta situação, ocorre quando existe libertação de energia cinética (KER) na dissociação do ião formado após a colisão (vide Fig.3.20). Neste caso, visto que o momento linear no referencial CM é nulo, ter-se-á:

$$m_1 \Delta v_1 = m_1 \Delta v_2 \quad (3.55)$$

onde m_1 e m_2 representam as massas dos dois fragmentos iônicos, e Δv_1 e Δv_2 as respectivas variações de velocidade no CM. Então, a KER será

$$KER = \frac{1}{2} m_1 \Delta v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \Delta v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 \Delta v_1^2 \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right) \quad (3.56)$$

Considerando um certo ião com uma velocidade média v_0 no espectrómetro de tempo de voo, o seu tempo de voo será $t_0 = s/v_0$, sendo s a distância por ele percorrida. Os dois fragmentos resultantes da dissociação darão origem a dois tempos de voo t_1 e t_2 , os quais distam entre si, por:

$$\begin{aligned} t_1 - t_2 &= s/(v_0 - \Delta v) - s/(v_0 + \Delta v) = \\ &= \frac{2s\Delta v}{v_0^2 - \Delta v^2} \approx \frac{s^2}{v_0^2} \frac{2\Delta v}{s} \end{aligned} \quad (3.57)$$

Portanto,

$$\Delta v \equiv \Delta v_1 = \frac{t_1 - t_2}{t_0^2} \frac{s}{2} \quad (3.58)$$

Esta possibilidade de efectuar espectroscopia translaccional, ou seja de estimar energias cinéticas dos fragmentos resultantes da dissociação induzida por colisão, está fortemente condicionada pela dispersão angular do feixe secundário.

4. - Excitação do Grupo Nitro no Nitrometano por Transferência de Electrão

4.1. - Introdução

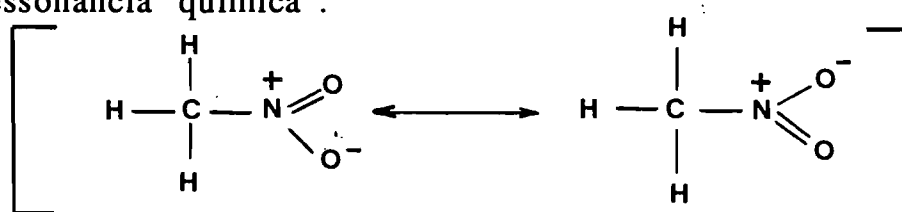
Colisões reactivas entre átomos alcalinos e moléculas contendo átomos halogéneos têm sido estudadas sobretudo a partir da década de 60. Elas ilustram bem as potencialidades do método dos feixes moleculares cruzados para elucidar a dinâmica reactiva em reacções protótipo simples em fase gasosa ⁶. O primeiro período foi dedicado ao estudo de colisões reactivas de troca de carga que são reacções iniciadas pela transferência de um electrão do átomo alcalino para a molécula electronegativa. Através do mecanismo do "electrão arpoador" o átomo halogéneo é puxado e ligado ao átomo alcalino.

Relacionado com estas experiências está o estudo da formação de pares de iões ¹¹ em colisões entre átomos e moléculas a energias hipertérmicas. A partir de medidas de formação de pares de iões são obtidos parâmetros moleculares cruciais, tais como as afinidades electrónica adiabática ³ e vertical ¹⁸ das moléculas electronegativas. Valores para o raio de cruzamento e para o potencial de acoplamento entre o estado iónico e covalente do complexo de colisão têm sido determinados a partir de medidas de secções eficazes totais e diferenciais ¹⁸. Finalmente, os potenciais e a dinâmica de colisão entre átomos alcalinos e moléculas diatómicas contendo halogénios têm sido obtidos a partir de experiências de feixes moleculares em processos de formação de pares de iões e dispersão inelástica neutra ^{12,13,134}. Estes estudos revelam a

extrema sensibilidade da evolução do complexo de colisão no movimento ao longo da coordenada vibracional.

Estas experiências foram principalmente efectuadas em colisões de átomos com moléculas diatómicas ou pseudo-diatómicas, como por exemplo os halogenetos de alquilo. Neste capítulo faz-se o estudo de formação de pares de iões em colisões de potássio com a molécula de nitrometano, a qual tem um grupo local com carácter electrofílico, e que é o grupo nitro. Apesar de em geral, um modo normal de vibração envolver movimento de todos os núcleos da molécula, há circunstâncias em que o movimento é mais ou menos localizado numa parte da molécula. Essa zona de movimento vibracional quase-independente denomina-se grupo local.

Para haver concordância com a regra do octeto de Lewis, a molécula de nitrometano tem de ser descrita por duas formas de "ressonância química":



No nitrometano, molécula com carácter alifático, é de esperar que o electrão capturado esteja localizado, pelo menos no estado fundamental ^{136,137}. Consequentemente, o movimento vibracional do grupo local NO₂⁻, à parte da extensão da ligação C-N, influenciará a dinâmica do processo de colisão.

Um dos primeiros estudos da reacção de átomos alcalinos com nitrometano foi realizado por Herm e Herschbach ^{137,138}. Estes autores observaram como produto da reacção MNO₂ (em que M é o átomo alcalino) em contraste com a reacção M + NO₂ que dá MO.

Este facto, parece indiciar um ataque preferencial do alcalino à ligação central do nitrometano. A secção eficaz com cézio é da ordem de 100 \AA^2 , ou seja, cerca de duas vezes superior à secção eficaz com iodeto de metilo. Embora, na opinião daqueles autores haja uma analogia formal entre o iodeto de metilo e o nitrometano, a estrutura electrónica é completamente diferente. A ligação C-N no nitrometano é formada por sobreposição de um orbital sp^3 no átomo de carbono com um orbital sp^2 no átomo de nitrogénio, o que explica a existência da forte ligação (vide Tabela 4.1). Contudo, a ligação C-N utiliza agora o orbital que recebe o electrão no NO_2^- (orbital $2p\sigma$ do átomo de oxigénio). Por outro lado, contrariamente ao caso do CH_3I onde o electrão é capturado no estado electrónico fundamental (um orbital σ^*) no CH_3NO_2 , é geralmente admitido que é formado um orbital π^* de baixa energia, por sobreposição dos orbitais p dos átomos N e O situados fora do plano ^{137,139,140}. Isto explicaria o facto de em contraste com o caso do CH_3I em que os produtos são dispersados para trás devido ao forte carácter repulsivo da ligação C-I no CH_3I^- , os produtos da reacção no caso do CH_3NO_2 são dispersados para a frente e para trás na direcção principal. Até mesmo a formação temporária de um complexo de colisão $\text{CH}_3\text{NO}_2^-\text{M}^+$ não está excluída ^{137,138}.

Esta conclusões qualitativas são largamente confirmadas por Fluendy e Lunt ¹⁴¹. Estes autores realizaram medidas de secções eficazes diferenciais com perda de energia para os canais inelásticos neutros em colisões de átomos alcalinos com nitrometano a energias relativas entre 40 e 160 eV. A perda de energia que se situa entre 0.5 eV e 6 eV é causada por transferências electrónicas sequenciais,

uma primeira para a configuração iônica e uma segunda de novo para a configuração neutra. Durante a configuração iônica transiente (cujo tempo de vida varia de forma inversamente proporcional à velocidade de colisão), a ligação C-N estende-se, causando excitação vibracional no produto neutro final. Também a neutralização para estados excitados p do átomo alcalino causa perda de energia. No espectro eles puderam observar sete picos inelásticos os quais foram atribuídos a dois diferentes estados transientes, um estado π^* de baixa energia o qual é também observado em espectros de absorção óptica, e um estado repulsivo σ^* (tal como no CH_3I) que não é observado em espectroscopia de absorção.

Finalmente, a partir de medidas de limiares de formação de pares de iões efectuadas por Compton e Reinhardt ¹⁴², foram obtidas a electroafinidade adiabática e a profundidade do fosso de potencial do CH_3NO_2^- como sendo, respectivamente, $\text{EA}_{\text{ad}} = 0.44 \pm 0.2$ eV e $D_{\text{CH}_3\text{NO}_2^-} = 0.56$ eV. Aqueles autores obtiveram este valor para a energia de dissociação do ião progenitor negativo através da diferença entre os limiares de aparecimento do ião progenitor e do ião fragmento NO_2^- , uma vez que essa diferença é dada por:

$$\begin{aligned} E_{\text{limiar}}(\text{CH}_3\text{NO}_2^-) - E_{\text{limiar}}(\text{NO}_2^-) &= \\ &= \text{EA}_{\text{ad}}(\text{NO}_2) - \text{EA}_{\text{ad}}(\text{CH}_3\text{NO}_2) - D(\text{CH}_3\text{-NO}_2^-) \end{aligned}$$

com

$$\text{EA}_{\text{ad}}(\text{CH}_3\text{NO}_2) = I(\text{K}) - E_{\text{limiar}}(\text{CH}_3\text{NO}_2^-)$$

e usando para $\text{EA}_{\text{ad}}(\text{NO}_2)$ o valor de 2.4 eV ¹⁴³ e $I(\text{K}) = 4.34$ eV ¹⁴⁴.

Comparando a electroafinidade adiabática do CH_3NO_2 com a do CH_3I a qual é 0.2 eV ^{136,145}, mais uma vez se constata a diferença entre os estados de mais baixa energia no CH_3I^- e CH_3NO_2^- .

4.2.- Medidas Experimentais

Neste capítulo são descritos dois conjuntos de medidas, os quais em grande parte são complementares, numa gama de energias de laboratório situada entre 30 e 500 eV. Em primeiro lugar mediram-se secções eficazes diferenciais duplas para a reacção



A intensidade dos iões de potássio dispersados foi medida em função do ângulo e em função da energia final de laboratório. O ângulo de dispersão foi fixado e o espectro de perdas de energia medido, ou foi escolhido um valor de perda de energia e varrido o ângulo de dispersão. Estas medidas foram efectuadas no Hahn-Meitner-Institut em Berlin. O segundo conjunto de medidas, realizado no CFMUL em Lisboa, consistiu na determinação de secções eficazes parciais relativas para os vários iões negativos formados no processo de formação de pares de iões.

Espectros típicos de perda de energia dos iões de potássio produzidos na direcção principal são apresentados na Fig.4.1. O valor mínimo da perda de energia foi ajustado de forma que o limiar energético experimental para a formação do ião progenitor no processo (4.1), o qual é 3.99 eV ¹⁴², deverá corresponder ao limiar estimado por desconvolução de cada curva com o perfil energético do feixe primário de K⁺ obtido experimentalmente à mesma energia de colisão (na Fig.3.18 esse perfil está apresentado à energia de colisão de 183 eV). Devido à existência de diferenças nas funções de trabalho dos diferentes elementos do aparelho,

efectuou-se uma calibração prévia do analisador electrostático com CCl_4 , que é um gás para o qual o espectro de perdas de energia é bem conhecido ⁶².

As intensidades, uma vez compensadas com a transmissão do analisador e transformadas para o sistema c.m. ¹¹⁰ correspondem a uma secção eficaz dupla relativa $d^2\sigma/dE'd\Omega$. Estas são posteriormente normalizadas à mesma altura de pico. Podem então ser observadas algumas características desse conjunto de espectros de perdas de energia. Aumentando a energia de colisão, observa-se não uma, mas duas contribuições apresentando uma apreciável sobreposição: uma a aproximadamente 6.5 eV e a outra cerca de 2 eV acima. Acima de 60 eV o pico a perdas de energia mais elevadas excede o outro. Além disso, a essas energias mais elevadas, estende-se uma cauda até 10 eV acima do máximo do espectro. Observa-se também que ambos os picos se deslocam para valores de perda de energia mais elevados quando a energia de colisão aumenta. Este efeito, mais pronunciado no pico a maiores perdas, indicia um diferente povoamento de níveis vibracionais do ião negativo, com a variação da energia de colisão ¹¹⁰. Na Fig.4.1 os limiares energéticos correspondentes aos canais $(\text{CH}_3 + \text{NO}_2^-)$ ($^1\text{A}_1$) e $(\text{CH}_3 + \text{NO}_2 + e^-)$ estão também indicados. Eles foram obtidos experimentalmente, respectivamente por Compton et al ¹⁴² e Sehon et al ¹⁴⁶.

Foram também medidos perfis angulares dos iões K^+ a várias energias de impacto e com a perda de energia fixa. Esses perfis estão representados na Fig. 4.2.a-c para as perdas de energia de 7

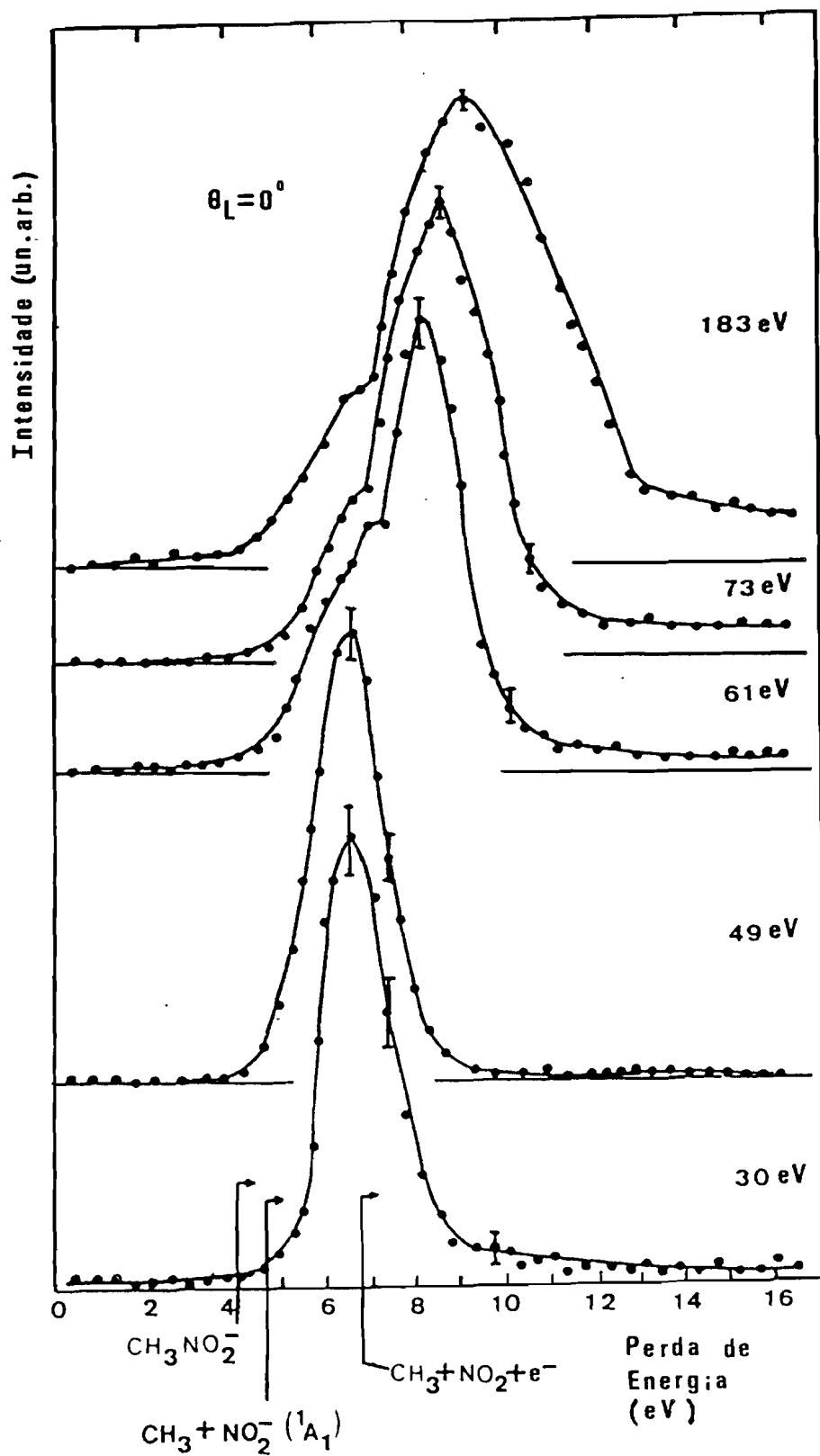


Fig. 4.1
Espectros de perdas de energia obtidos na direcção principal para os iões K^+ formados na colisão $K + CH_3NO_2$.

eV e 9 eV e na Fig.4.3 a-b para as perdas de energia de 9 eV e 11 eV.

A 30 eV ambos os perfis angulares exibem um comportamento semelhante com uma pequena contribuição por volta dos 60 eV. grau e uma outra maior a aproximadamente 150 eV. grau. Ambas as curvas decaem acima dos 300 eV. grau. A 59 eV a curva com $\Delta E=7\text{eV}$ exibe essas duas contribuições sendo agora a contribuição a pequenos ângulos dominante.

A 93 eV ambas as curvas apresentam máximos por volta dos 200 eV. grau mas a curva para $\Delta E=9\text{ eV}$ mostra outras contribuições a ângulos reduzidos maiores que 400 eV. grau e decai 200 eV. grau acima da curva para $\Delta E = 7\text{ eV}$.

Na Fig. 4.3 os perfis angulares têm máximos na zona dos 200 eV. grau e as curvas para $\Delta E = 11\text{ eV}$ mostram outras contribuições angulares importantes acima dos 400 eV. grau. O decaimento para os perfis com $\Delta E=9\text{ eV}$ tem lugar acima dos 800 eV. grau no caso da energia de 119 eV e até mesmo acima desse valor no caso da energia de 183 eV.

Em cada par de perfis angulares nota-se que a qualquer energia de colisão o perfil angular correspondente à maior perda de energia, tem o máximo a um ângulo reduzido ligeiramente superior que o da perda de energia mais baixa. Além disso, nota-se que a uma perda de energia fixa de 9 eV a contribuição principal tem um máximo sempre por volta dos 200 eV. grau.

Na Fig. 4.4 são apresentadas as secções eficazes parciais relativas obtidas para a formação de iões negativos. Cada conjunto

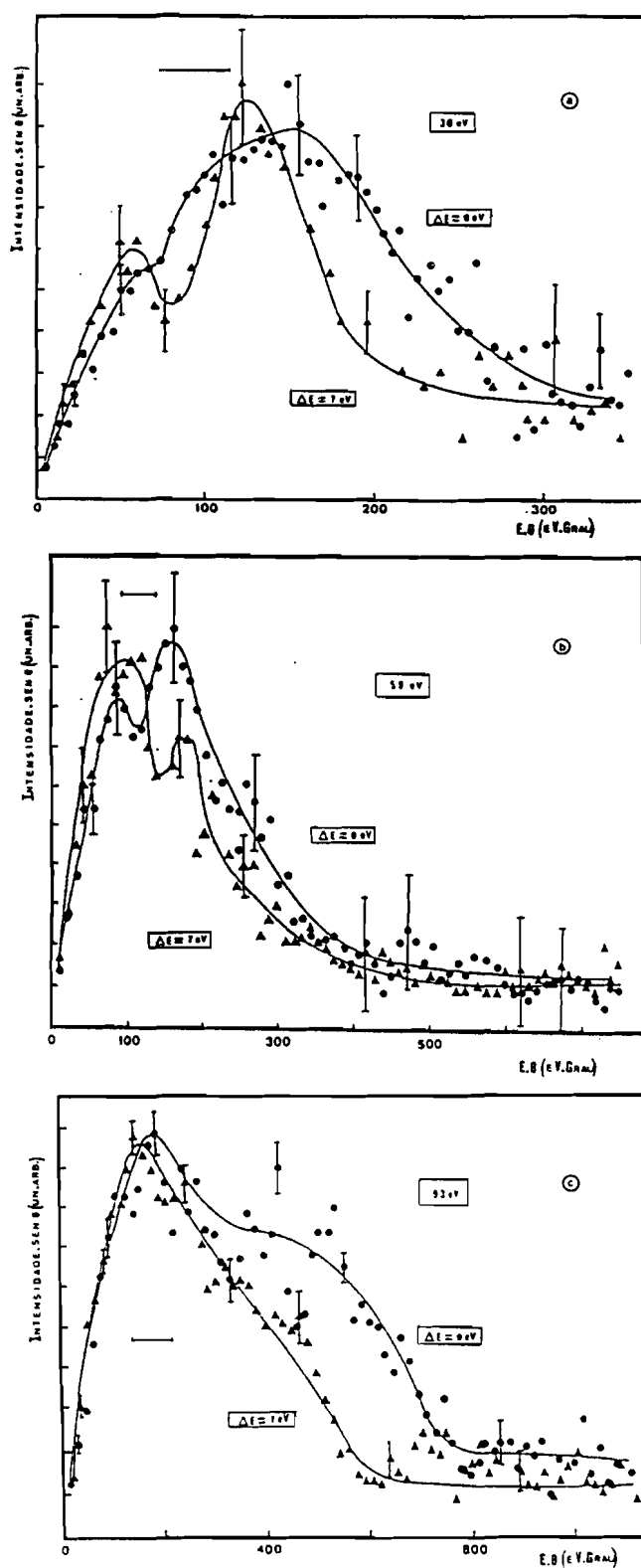


Fig. 4.2

Secções eficazes diferenciais polares dos iões K⁺ resultantes da colisão K + CH₃NO₂ obtidos às energias c.m. de 30, 59 e 93 eV, para dois valores fixos da perda de energia.

de três pontos experimentais a uma determinada energia de colisão corresponde a um espectro de tempo de voo tomado a essa energia (tal como o que é mostrado na Fig.4.5 para uma energia de colisão de 183 eV). Todos os espectros de tempo de voo foram obtidos nas mesmas condições de extracção e focalização dos iões. Pode observar-se que as três curvas exibem um comportamento semelhante no que respeita ao decaimento (o máximo deverá ocorrer entre 15 e 25 eV quando se comparam estes resultados com as medidas pós-limiar de Compton et al ¹⁴²). O ião NO_2^- é sempre o mais importante ($\approx 60\%$ do total). A fragmentação iónica é sempre da ordem de 80% da produção total de iões negativos, contribuindo o O^- com cerca de 20%. A 300 eV a secção eficaz total diminui por um factor de 100 em comparação com o valor observado a 25 eV.

Foram também detectados electrões mas as secções eficazes correspondentes à sua produção não puderam ser medidas.

O "insert" da Fig.4.5 focaliza apenas o pico correspondente ao O^- (num espectro de tempo de voo obtido a uma energia de laboratório de 500 eV) o qual mostra claramente uma dupla contribuição. O primeiro máximo coincide com a posição da massa 16 no espectro de tempo de voo. O intervalo de tempo entre o máximo de ambas as estruturas é 0.2 μs , sendo independente da energia de colisão. Contudo, as intensidades relativas entre ambos os picos varia com a energia de colisão na forma apresentada na Fig.4.6. Observa-se que a contribuição do segundo pico parece ser importante apenas a energias acima de 100 eV. Para investigar a proveniência deste segundo pico, foram também medidos espectros de tempo de voo em colisões $\text{K} + \text{O}_2$ obtidos a energias c.m.

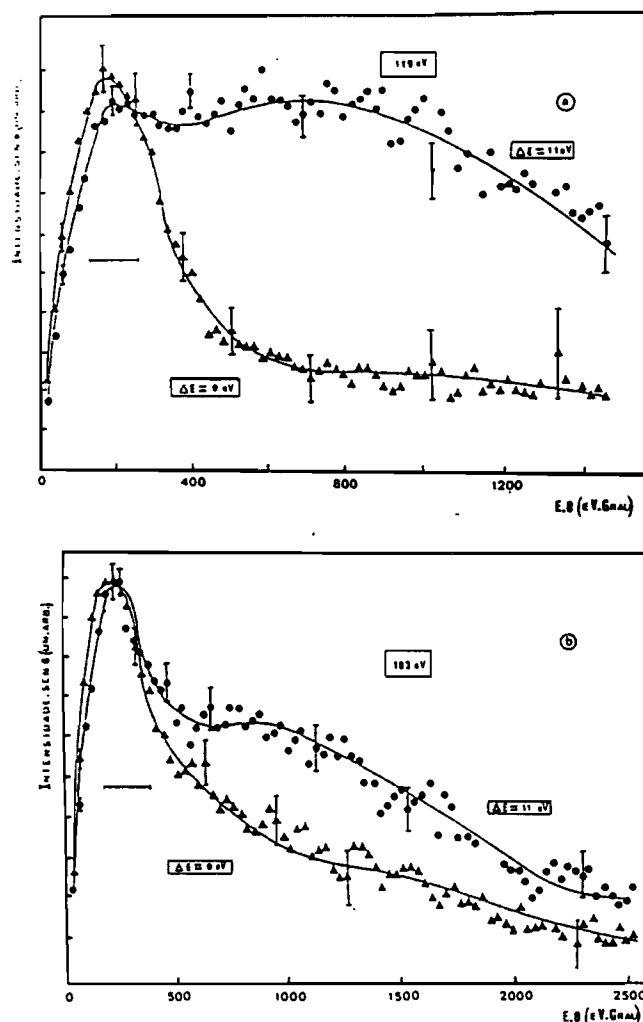


Fig. 4.3

Secções eficazes diferenciais polares dos iões K^+ resultantes da colisão $K + CH_3NO_2$ obtidos às energias c.m. de 119 e 183 eV, para dois valores fixos da perda de energia.

inferiores a 50 eV e nas mesmas condições que o espectro de nitrometano. Verificou-se que no caso do oxigénio, o pico do O^- não apresenta dupla estrutura.

No espectro da Fig.4.5 nota-se igualmente que o pico do NO_2^- exhibe duas pequenas contribuições, uma à esquerda e outra à direita e equidistantes do pico central principal. A diferença de tempo entre cada uma destas contribuições e o máximo do pico central é estimado em 0.4 μs .

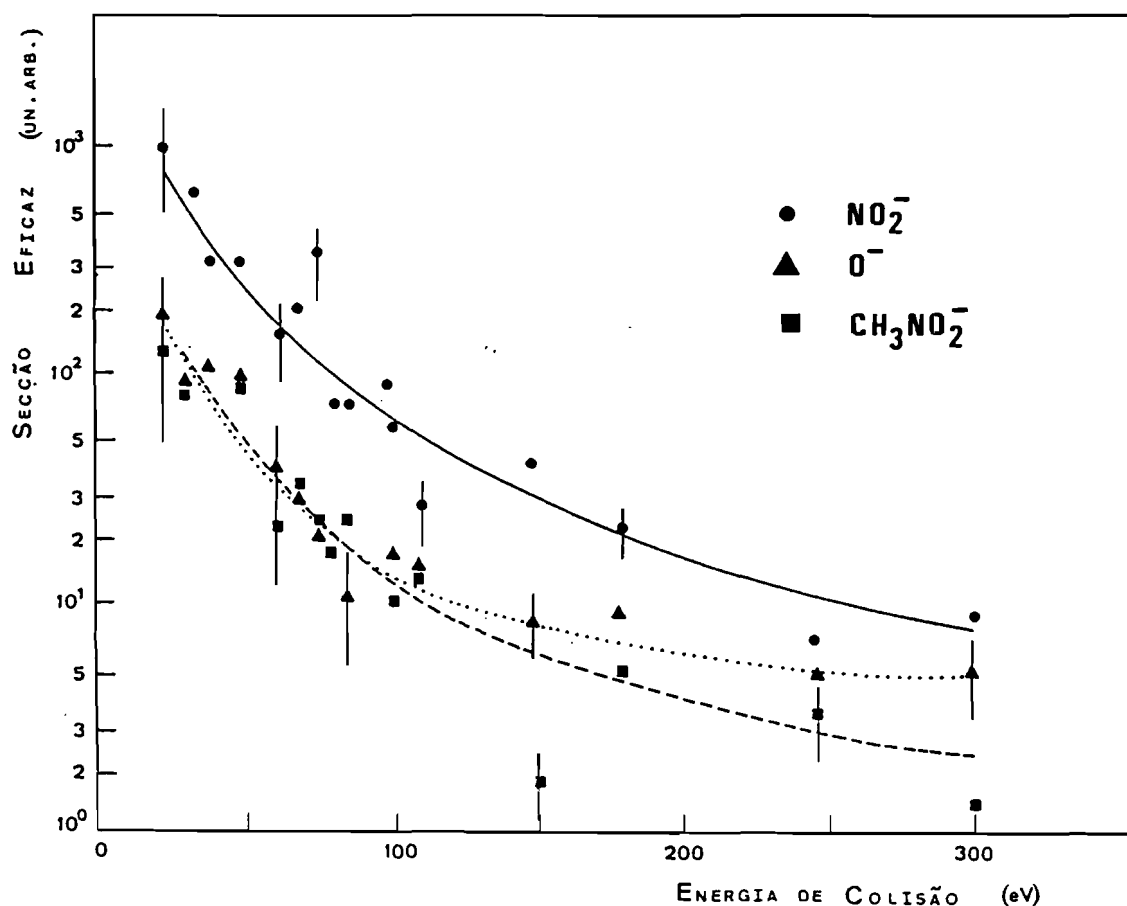


Fig. 4.4
Secções eficazes totais para os três iões negativos formados na colisão K + CH_3NO_2 .

Na Tabela 4.1 são apresentadas várias quantidades obtidas a partir da literatura e com alguns desses valores foi possível traçar as curvas de potencial de Morse diabáticas correspondentes à coordenada C-N (vide Fig.4.7) usando um método baseado no princípio da reflexão semelhante ao descrito por Lacmann et al ⁶².

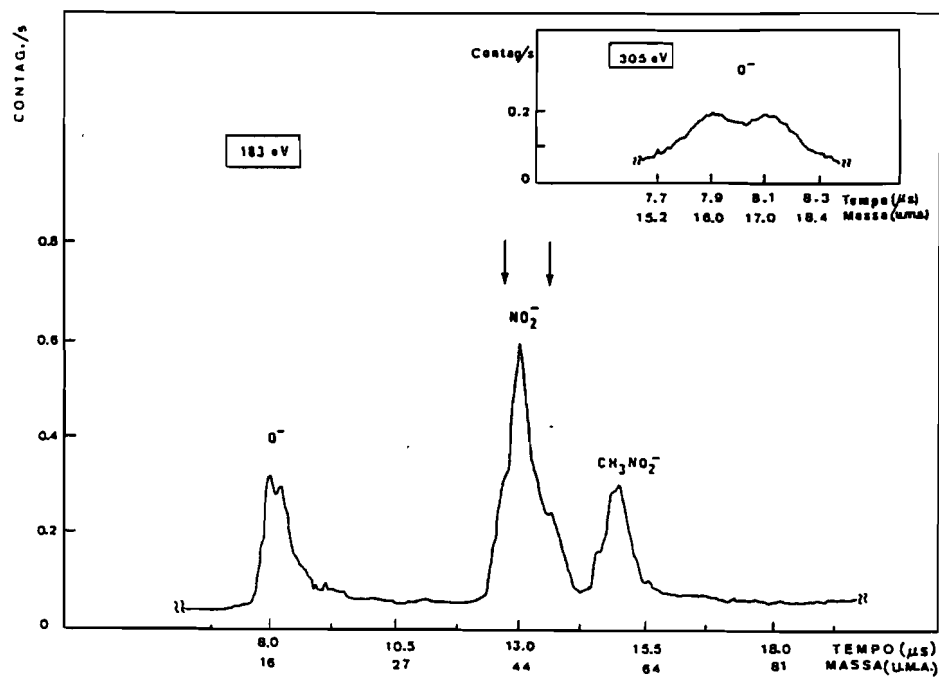


Fig. 4.5

Espectro típico de tempo de voo dos iões negativos obtidos na colisão $K + CH_3NO_2$.

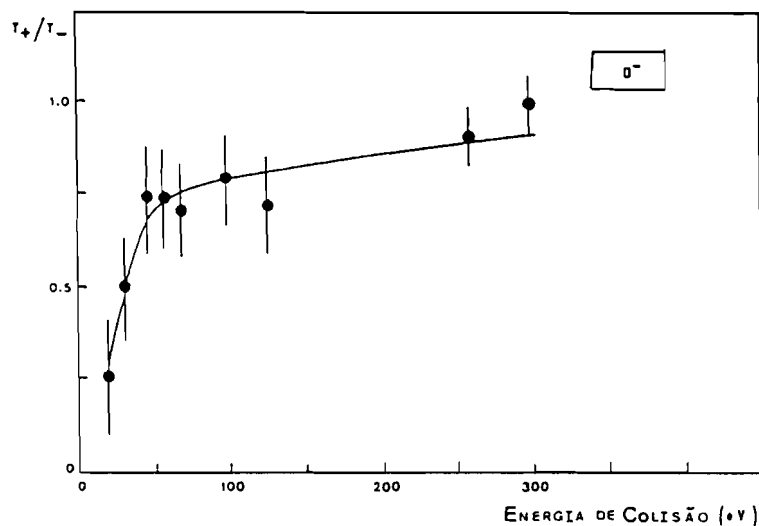


Fig. 4.6

Razão de intensidades entre as duas contribuições do pico O^- obtidas nos espectros de tempo de voo, para a colisão $K + CH_3NO_2$, em função da energia de colisão.

4.3.- Discussão

O estado 2A_1 do $CH_3NO_2^-$

A partir das medidas de perda de energia tomadas na direcção principal (Fig.4.1) há uma clara evidência de que na gama de energias c.m. entre 30 e 180 eV, podem ser distinguidos pelo menos dois acoplamentos com um estado de colisão iónico. Até 60 eV há um único pico de perda de energia com o máximo a 6.5 eV e uma largura a meia altura, corrigida com os efeitos de aparelho, de 1.4 eV. Este pico é também observado a energias mais elevadas, mas à energia de 60 eV surge uma segunda estrutura. A intensidade desta nova contribuição aumenta quando a energia de colisão aumenta.

Restringindo-nos primeiro ao pico com menor perda de energia, nota-se que embora a largura a meia altura seja apenas de 1.4 eV, a cauda desta estrutura estende-se por uma gama de energias mais vasta. O limiar energético considerando a exactidão das medidas, é dado pela electroafinidade adiabática do nitrometano (0.44 ± 0.2 eV) a qual foi determinada por Compton et al ¹⁴². No que respeita à Fig.4.2, observa-se que os varrimentos angulares obtidos a uma perda de 7 eV, ligeiramente acima do valor de pico, mostram uma dupla estrutura para energias de colisão de 30 e 59 eV. As intensidades relativas dos dois picos variam à medida que a energia de colisão aumenta; o pico situado a menores ângulos à energia c.m. de 30 eV sendo o menor é a 59 eV o mais elevado. Isto indica, na verdade, uma transição para um estado

repulsivo. A estrutura da secção eficaz diferencial a um baixo valor do ângulo reduzido, o chamado arco-íris covalente ¹⁵, é devido a uma transição para o estado iónico à segunda passagem da linha de cruzamento. O arco-íris iónico situado a um valor superior do ângulo reduzido é o resultado de uma transição à primeira passagem pela linha de cruzamento. A baixas velocidades de colisão, uma transição electrónica à primeira passagem do cruzamento com uma superfície iónica repulsiva conduz à extensão da ligação resultando num aumento da electroafinidade e por conseguinte num aumento da probabilidade de passagem do segundo cruzamento diabaticamente, isto é, o sistema permanece ao longo da trajectória de saída na superfície iónica. Aumentando a velocidade do feixe primário, obtem-se uma diminuição do tempo de colisão, dispondo-se assim de menos tempo para a extensão da ligação. As trajectórias covalente e iónica tornam-se equivalentes, resultando em iguais probabilidades de transição para a superfície iónica ao longo de ambas as trajectórias ¹⁵. O mínimo entre os arco-íris covalente e iónico à energia de 59 eV c.m. está situado a 140 eV. grau. Através da fórmula (1.18) estima-se ΔE em 4.69 eV, e por conseguinte, usando a expressão (1.21), isso indica a existência de um raio de cruzamento da ordem de $5 a_0$, o qual concorda razoavelmente com o valor obtido a partir da posição do máximo situado a menores perdas no espectro de perdas de energia, e que é $r_c \approx 4 a_0$.

Estas observações levam à conclusão que o pico correspondente à perda de energia de 6.5 eV é, em primeira instância, devido a um estado com uma electroafinidade adiabática de 0.44 eV, e uma electroafinidade vertical de -2.16 eV (=4.34-6.5).

Por outro lado, a profundidade do fosso de potencial pode considerar-se como sendo igual a 0.6 eV, que é a diferença entre os valores correspondentes aos limiares energéticos para o aparecimento de CH_3NO_2^- and NO_2^- ^{142,147}.

A curva de Morse que se ajusta aos valores referidos está representada na Fig. 4.7 , juntamente com a curva de Morse para a molécula neutra. Os valores para a energia de dissociação e distância de equilíbrio para a ligação C-N na molécula neutra foram tomados a partir de Cottrell ¹⁴⁸. Atribuiu-se à curva CH_3NO_2^- a designação espectroscópica 2A_1 . Nesta atribuição considerou-se que a molécula de nitrometano tem uma simetria efectiva C_{2v} com um estado fundamental 1A_1 ¹⁴⁹, uma vez que a barreira interna de rotação em torno da ligação C-N é bastante baixa ¹⁴⁹. O estado 2A_1 do ião negativo é formado por promoção de um electrão para o orbital antiligante $\sigma^*(a_1)$ da ligação C-N, e correlaciona-se assintoticamente com o estado fundamental 1A_1 do NO_2^- . Embora seja vulgarmente aceite que o LUMO é um orbital antiligante $\pi^*(b_1)$ no grupo nitro que se correlaciona com um estado 2B_1 do CH_3NO_2^- , Sholeen and Herm ¹³⁸ concluíram que o estado 2A_1 é o intermediário iónico na reacção de um átomo de lítio com a molécula de nitrometano. Este estado é formado por promoção do electrão para o orbital não preenchido de mais baixa energia a seguir ao LUMO, e que é um orbital antiligante $\sigma^*(a_1)$. Embora as medidas aqui descritas indiquem um valor para a electroafinidade de ≈ -2 eV, a energias de colisão térmicas a electroafinidade efectiva será muito menor, provavelmente próxima de zero eV. Forma-se então, o ião molecular CH_3NO_2^- após o salto electrónico o

qual estará vibracionalmente excitado e próximo da assíntota correspondente ao limite dissociativo. Isto resultará, então, numa distribuição para a frente e na direcção principal dos produtos da reacção.

Esta atribuição do estado 2A_1 é também consistente com as conclusões do Fluendy et al ¹⁴¹. Medidas de secções eficazes diferenciais duplas correspondentes ao canal neutro de saída à energia de colisão c.m. de 40 eV, mostram um pico de perda de energia centrado a 1.2 eV para o processo



Eles atribuíram este pico, em analogia com a colisão $K + CH_3I$, a um estado iónico intermediário σ^* . Este valor parece um pouco baixo comparado com a perda de energia de 6.5 eV observado nestas medidas e que aponta para acumulação de uma energia interna de 2 eV no ião $CH_3NO_2^-$. Contudo, a partir das medidas angulares concluímos que já à energia de colisão de 60 eV, a extensão da ligação está quase "congelada". Este valor de energia corresponde a uma velocidade da ordem de $3 \times 10^4 \text{ ms}^{-1}$ e é aproximadamente igual à energia à qual a secção eficaz total para a formação de NO_2^- decai a 60% do seu valor máximo (que ocorre segundo Compton ¹⁴² a cerca de 20 eV) (vide Fig.4.4). O tempo a que ocorre a inflexão na solução dissociativa $R(t)$ pode ser estimado através da expressão (2.19). Neste caso e para este efeito, usando $x_0 = -0.5 \text{ \AA}$, $D = 0.56 \text{ eV}$, $\mu = 11.31 \text{ u.m.a.}$ e $\beta = 1.9 \text{ \AA}^{-1}$, obtem-se $t_{inf} = 2.2 \times 10^{-14} \text{ s}$. Portanto, para tempos de colisão inferiores a este valor, a extensão da ligação

pode considerar-se inexistente. Ora, considerando que $t_{col} \approx \frac{2r_{c1}}{v\sqrt{2}}$ pode estimar-se a velocidade correspondente a esse tempo, fazendo $r_{c1}=3.1\text{\AA}$. Obtem-se, então, a velocidade de $2.0 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$, ou seja, a energias de colisão situadas entre 25 e 30 eV, a extensão da ligação é desprezável. Portanto, a uma velocidade inferior à qual Fluendy et al ¹⁴¹ realizaram as suas experiências, apenas uma pequena extensão da ligação tem lugar entre duas sucessivas passagens da linha de cruzamento.

Esta imagem é confirmada pelos resultados de secções eficazes parciais totais que são apresentados na Fig.4.4. Observa-se que a secção eficaz para a formação de NO_2^- , o produto principal, cai por um factor de 10 na gama de energias de colisão entre 20 e 100 eV. Tal como mostraram Hubers et al ^{18,150} num estudo de colisões de formação de pares de iões entre átomos alcalinos e moléculas halogéneas, essa queda relativamente rápida da secção eficaz é devida ao "congelamento" da extensão da ligação na superfície de energia potencial iónica. Contudo, Hubers et al ^{18,150} não observaram qualquer caso em que a diminuição na secção eficaz total excedesse um factor de cinco. Por conseguinte, é possível que a diminuição da secção eficaz seja devida não apenas à probabilidade de neutralização na passagem da(s) linha(s) de cruzamento pela segunda vez, mas também à rápida auto-libertação do electrão. Os electrões foram também detectados por Baede et al ¹⁵¹ em colisões $\text{K} + \text{NO}_2$ onde o limiar energético medido no referencial c.m. foi de 4.4 eV. Se à segunda passagem pela linha de cruzamento a extensão da ligação for menor que R_{aut} , distância a que ocorre a auto-libertação do electrão e que é estimada pelo cruzamento das curvas

de potencial iónica e covalente (vide Fig.4.7), o ião molecular é formado no continuum electrónico da molécula progenitora. Para um orbital σ^* , o rápido processo de auto-libertação do electrão conduzirá, por conseguinte, à emissão de um electrão. Devido a esta rápida auto-libertação do electrão, a formação de pares de iões ao longo da trajectória covalente apenas contribuirá para a produção de electrões livres provenientes da auto-libertação electrónica, e não para a formação de iões negativos.

Estimando R_{aut} a partir da Fig.4.7 em 1.7 Å pode calcular-se o tempo que demora o oscilador de Morse com R correspondente à coordenada $(\text{CH}_3\text{-NO}_2)^-$, a atingir essa distância a partir de $R_{\text{en}}=1.5$ Å. Assim, usando a solução $R(t)$ dissociativa ¹⁵² expressa por (2.14) e tomando em conta os valores numéricos da Tabela 4.1, pode estimar-se aquele tempo, resolvendo a equação $R_{\text{aut}}=R(t)$. Tomou-se $x_0=1.5-2.0=-0.5$ Å, $\mu=11.3$ u.m.a. e β foi calculado em Å pela expressão (2.2).

Obteve-se então um tempo t_{aut} correspondente a R_{aut} da ordem de 8×10^{-15} s. Por outro lado, pode estimar-se para uma dada energia de colisão, o tempo que demora o projectil entre r_{c1} e a segunda distância de cruzamento correspondente a R_{aut} . Ora, a primeira distância, como já foi referido, é estimada em 2.3 Å e a segunda obtida pela mesma expressão (1.21) mas usando um valor nulo para a electroafinidade vertical (pois $EA_v=0$ em $R=R_{\text{aut}}$) dá o valor de 3.3 Å. Logo, o espaço que o projectil percorre entre estas duas distâncias pode ser estimado de acordo com a expressão (1.22) em $(2.3 + 3.3)/\sqrt{2} = 3.9$ Å. Portanto, para energias acima dos 80 eV, ou seja, velocidades da ordem de 4×10^4 m/s, o tempo que o

projectil demora a percorrer este espaço é da mesma ordem de grandeza que t_{aut} .

Os tempos de vida de aniões, formados em regiões repulsivas do potencial, com relação à auto-libertação do electrão são tipicamente inferiores a 10^{-15} s, como é o caso por exemplo do ião HCl^- , cujo tempo de vida é estimado em 4×10^{-16} s ⁵².

Assim, a auto-libertação electrónica deve corresponder ao mecanismo dominante na competição com a dissociação se o tempo de auto-libertação for inferior a 10^{-15} s. Este mecanismo também explica o facto de nas medidas de perda de energia onde o ião K^+ é a partícula detectada, a transição para o estado 2A_1 estende-se para altas energias de colisão, enquanto que nas medidas de secções eficazes parciais totais onde o ião negativo é detectado, é observada uma súbita queda na secção eficaz.

Os dois pequenos picos satélite de NO_2^- observados no espectro de tempo de voo da Fig.4.5 podem ser atribuídos à energia cinética libertada na dissociação, a qual usando as expressões (3.57) e (3.59) se estima em cerca de 0.5 eV. Nesta estimativa usaram-se os seguintes valores: $s=0.3$ m ; $t_0=13.1$ μs ; $t_1=13.5$ μs ; $t_2=12.7$ μs ; $m_1=46$ u.m.a. ; $m_2=15$ u.m.a.

Tomando a velocidade de 2×10^4 m/s como a velocidade correspondente ao máximo de Landau-Zener e admitindo que na função F_3 dissociativa referida no cap.1 se tem $v_{m\acute{a}x}=0.1 v_{cr}$, é possível também estimar o valor do termo de acoplamento H_{12}^0 . Obteve-se, então, um valor da ordem de 0.55 eV considerando $r_c=5 a_0$. Este valor é cerca de 4.5 vezes inferior ao estimado pela expressão empírica de Moutinho ³⁴ e cerca de 2 vezes superior ao

obtido através da relação de Hubers ¹⁸. Portanto, o termo de acoplamento aproxima-se dos valores obtidos em colisões de potássio com moléculas halogéneas ¹⁸.

Dado que o estado fundamental do nitrometano é 1A_1 , não há necessidade de introduzir pesos estatísticos levando em conta as regras de simetria aplicáveis no cruzamento de outras curvas de potencial com este estado.

Os estados 2B_1 do $CH_3NO_2^-$

Na secção anterior concluiu-se que até à energia de colisão de 60 eV, a formação de NO_2^- é devida a uma transição do electrão activo para o orbital antiligante σ^* do nitrometano. Contudo, apesar do NO_2^- apresentar a intensidade mais elevada, também são formados o $CH_3NO_2^-$ e o O^- , sendo ambas as intensidades da ordem dos 20% do canal principal de formação do NO_2^- . Com uma electroafinidade vertical de -2 eV, o potencial 2A_1 cresce tão rapidamente que não é possível explicar a grande quantidade de ião pai através de uma transição vertical de Franck-Condon dos estados vibracionais $v=0,1$ correspondentes ao modo de extensão C-N. Observações semelhantes têm sido feitas por Tang, Rothe e Reck ¹⁵³, os quais no espectro de iões negativos do nitrometano, obtido por colisão de um feixe térmico de nitrometano com um feixe rápido de cézio (10-300 eV no laboratório) obtiveram um valor aproximado de 0.17 para a razão $[CH_3NO_2^-] / [NO_2^-]$.

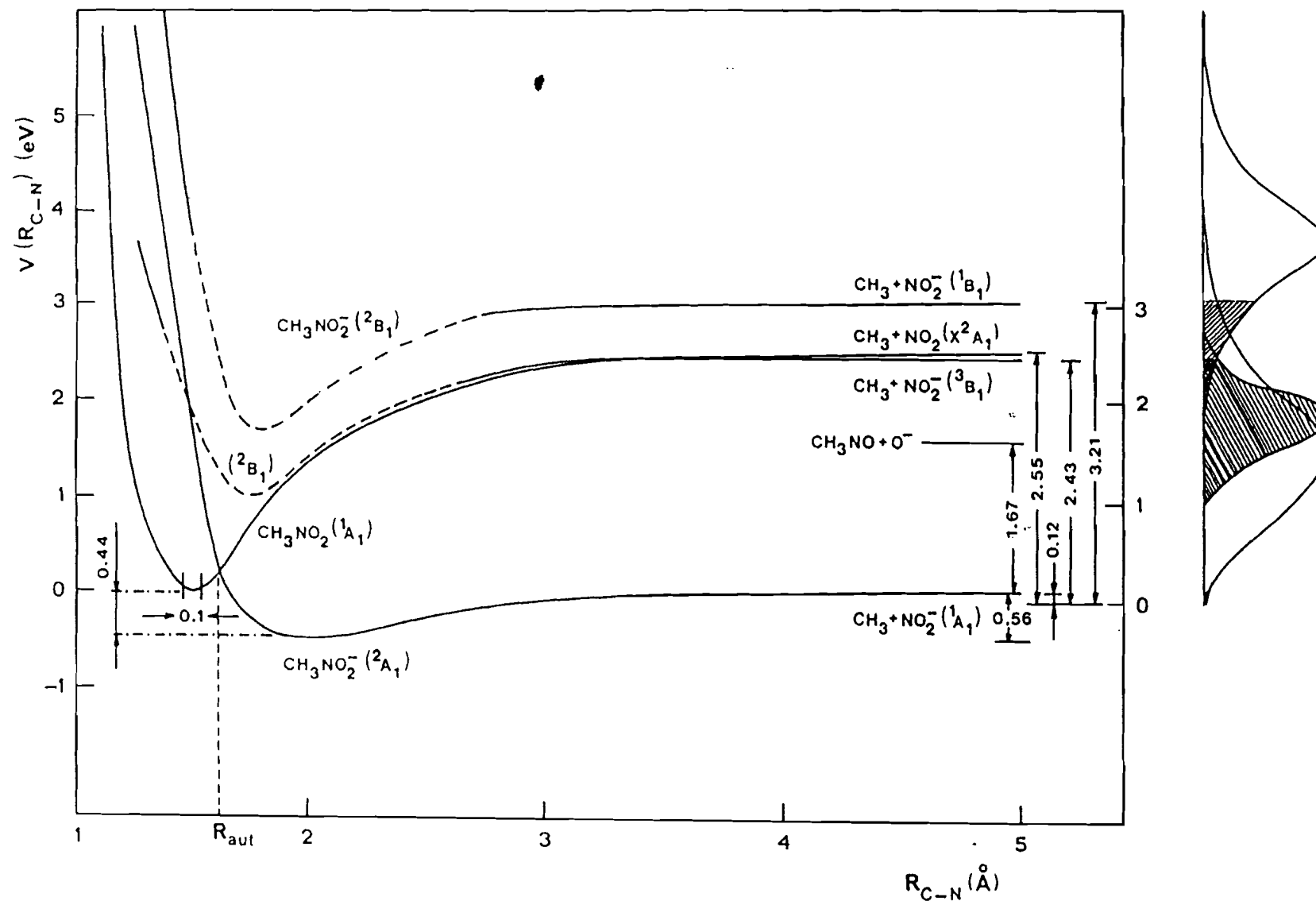


Fig. 4.7
Curvas de energia potencial do tipo Morse e perfis de perdas de energia
estimados para o ião CH_3NO_2^- .

Fluendy et al ¹⁴¹ observaram no espectro de perdas de energia um pico a 1.8 eV para a colisão $K + CH_3NO_2$ e a 2.1 eV no caso do sódio. Este pico inelástico de perda de energia que está ausente no caso da colisão $K + CH_3I$ é atribuído a um ião intermediário π^* , e à neutralização no estado 2p do átomo alcalino. Eles atribuem a formação do ião pai a uma promoção do electrão para o estado iónico de menor energia com simetria 2B_1 . Esta conclusão é sustentada pelo facto da transição para o estado 2A_1 ser, por motivos de simetria, permitida para todas as orientações, enquanto que uma promoção para o estado 2B_1 tem restrições. Este estado 2B_1 de energia inferior deverá correlacionar-se assintoticamente com o estado 3B_1 do NO_2^- , o qual segundo determinações experimentais de Kimura e Lacmann ¹⁵⁴ se situa 2.3 eV acima do estado fundamental 1A_1 do NO_2^- . Na Fig.4.7 esquematizou-se o potencial 2B_1 . Uma vez que medidas apresentadas nesta tese não permitem determinar rigorosamente a localização e a profundidade do fosso de potencial, este último foi desenhado a tracejado. Há evidência que este estado e o estado seguinte de energia mais elevada 2B_1 (os quais se irão discutir separadamente) são intermediários para a formação de O^- .

O pico de perda de energia a 8.5 eV deverá pois, ser atribuído ao estado iónico seguinte de simetria 2B_1 , o qual se correlaciona com o estado 1B_1 do NO_2^- . A assíntota fica 3.2 eV acima do estado fundamental ¹⁵⁵. A electroafinidade vertical é da ordem de - 4.5 eV. Esta curva de energia potencial é também esquematicamente apresentada na Fig.4.7, com as mesmas restrições que se aplicaram à curva 2B_1 de energia mais baixa. Uma transição vertical para este

estado produz a molécula com uma energia potencial que se situa ≈ 0.9 eV acima do limite dissociativo. Uma transição de Franck-Condon para este estado resultará, portanto, numa razão de iões pai (os quais estão vibracionalmente excitados) sobre o fragmento NO_2^- , da ordem dos 20%. A distribuição prevista de aniões nos três diferentes estados (obtida fazendo uso do princípio da reflexão) em função da energia é apresentada qualitativamente na Fig.4.7.

Os três perfis angulares com $\Delta E = 9$ eV tomados às três energias de colisão mais elevadas exibem um máximo para um ângulo reduzido de ≈ 200 eV. grau. Isto indica que há dispersão por via dos estados 2A_1 e 2B_1 de energia inferior. Contudo, a $\Delta E = 11$ eV a dispersão para grandes ângulos torna-se mais importante e deve ser atribuída a dispersão por via do estado 2B_1 de energia superior.

Embora ambos os estados 2B_1 do CH_3NO_2^- estejam em grande parte ou mesmo completamente embebidos no continuum electrónico do estado fundamental do nitrometano, a auto-libertação do electrão será apenas um canal de saída de menor importância. Devido ao carácter π do electrão promovido, os estados 2B_1 serão estabilizados em relação à auto-libertação electrónica pela barreira centrífuga, a qual em particular para os fossos de potencial mais baixos na ligação do electrão, serão muito efectivos. Para estes estados, a dissociação será rápida comparada com a auto-libertação electrónica, e os estados ligados terão tempos de vida longos.

Do conjunto de medidas diferenciais obtidas, as quais só algumas são apresentadas nesta tese, pode ter-se uma ideia do sentido em que evolui o ângulo reduzido τ correspondente ao arco-íris iónico, com a variação da perda de energia. Dentro dos limites

do erro, verifica-se que esse ângulo varia pouco com a perda de energia, ao contrário do que sucede com o SnCl_4 , CCl_4 e moléculas halogéneas ^{62,156}. Isto significa que esse arco-íris iónico, ocorre para cada perda de energia, a idêntico valor do parâmetro de impacto, o que indicia uma influência das forças atractivas e repulsivas. De facto, às distâncias de cruzamento envolvidas, a influência desta últimas bem como das trajectórias covalentes não é desprezável.

O canal de formação de O^-

O ião O^- é provavelmente formado por via dos estados iónicos intermediários $^2\text{B}_1$. A promoção do electrão para o orbital antiligante $\sigma^*(a_1)$ correspondente à ligação C-N resultará apenas numa pequena excitação vibracional do grupo nitro. O comprimento da ligação N-O de 1.224 Å e o ângulo de ligação de 125.3 graus, referidos por Cox ¹⁵⁷ estão próximos dos valores do $\text{NO}_2^- (^1\text{A}_1)$ que são respectivamente 1.236 Å and 115.4 degree ¹⁵⁸. Usando as constantes de força de Weston e Brodasky ¹⁵⁹, estimou-se que apenas 0.3 eV são armazenados na forma de energia vibracional, principalmente em vibração correspondente ao modo angular de vibração. Tal estimativa baseou-se na aproximação do oscilador harmónico para a energia potencial do ião NO_2^- tendo em conta um modo de extensão e um modo angular ¹⁵⁹. O valor de 0.3 eV é, de longe, muito inferior à energia de dissociação do NO_2^- em NO e O^- , a qual é da ordem dos 3.95 eV ¹⁶⁰.

Por outro lado, o estudo da fotodissociação do nitrometano a 193 nm por Butler et al ¹⁴⁰ revela que o NO₂ (²B₂) é formado com energia interna suficiente para fragmentar. Como a excitação é uma transição $\pi^* \leftarrow \pi$, considera-se que a promoção do electrão para o orbital $\pi^*(b_1)$ no grupo nitro conduzirá a elevada excitação vibracional, resultando parcialmente na decomposição da molécula. Contudo, à parte o processo de dissociação directa, os espectros de tempo de voo mostram também que há dissociação indirecta. Como se pode observar da Fig.4.5 o pico do O⁻ é duplo, estando a segunda contribuição atrasada 0.2 μ s em relação à primeira. Isto é ainda mais claro observando a inserção da figura. O atraso de 0.2 μ s é independente da energia do feixe primário e não é função de variações na aceleração dos iões negativos. A diferença de tempo entre o primeiro e o segundo picos de O⁻, é pequena em comparação com o tempo que é necessário para extrair o ião pai da região de interação o qual ao ser estimado a partir de (3.52) é da ordem de 2 μ s. Considera-se que o segundo pico é devido a um processo de rearranjo interno (isomerização) do ião pai que o converte em CH₃ONO⁻ com um tempo característico τ_1 , após o qual tem lugar a fragmentação com um tempo característico τ_2 . Neste mecanismo esquematizado por

e em que se considera $\tau_d, \tau_2 \ll \tau_1$, é possível deduzir a relação entre τ_1 e τ_2 para um tempo t_m correspondente ao atraso no aparecimento do máximo da corrente de iões O^- proveniente da fragmentação após isomerização:

$$\frac{1}{\tau_1} \exp(-t_m/\tau_1) = \frac{1}{\tau_2} \exp(-t_m/\tau_2) \quad (4.3)$$

O tempo t_m pode ser tomado como a diferença entre o máximo do pico secundário e o máximo do pico primário, o qual se considera ocorrer para $t \approx 0$. Esta expressão é demonstrada no capítulo seguinte, e revela que a cauda do pico secundário é governada completamente por τ_1 . Por observação do fragmento do espectro de tempo de voo apresentado na Fig.4.8 vê-se que o decaimento do pico secundário a $(1/e)$ do máximo ocorre a cerca de $1\mu s$. Tomando então o valor experimental $t_m=0.2\mu s$ e $\tau_1=1\mu s$, obtem-se $\tau_2 = 0.05\mu s$.

Dado o facto das frequências vibracionais dos vários modos no ião molecular $CH_3NO_2^-$ serem da ordem de 10^{-13} s, os valores estimados para τ_1 e τ_2 são bastante razoáveis.

A diferença energética entre o isómero CH_3ONO e a molécula de nitrometano é da ordem de 0.1 eV ¹⁶¹ e, portanto, a barreira de isomerização nos respectivos iões negativos deve ser da mesma ordem de grandeza.

Finalmente, na Fig. 4.6 a razão da intensidade do pico secundário de O^- pela do pico primário, é representada em função da energia de colisão. Após existir um aumento na região de baixa energia é atingido um patamar a cerca de 60 eV. Isto é devido ao facto que a essas energias, a transição é praticamente vertical, e a energia interna do ião molecular $CH_3NO_2^-$ é constante com o aumento da energia. As constantes de velocidade que são muito

aumento da energia. As constantes de velocidade que são muito sensíveis à energia interna, são por conseguinte também constantes.

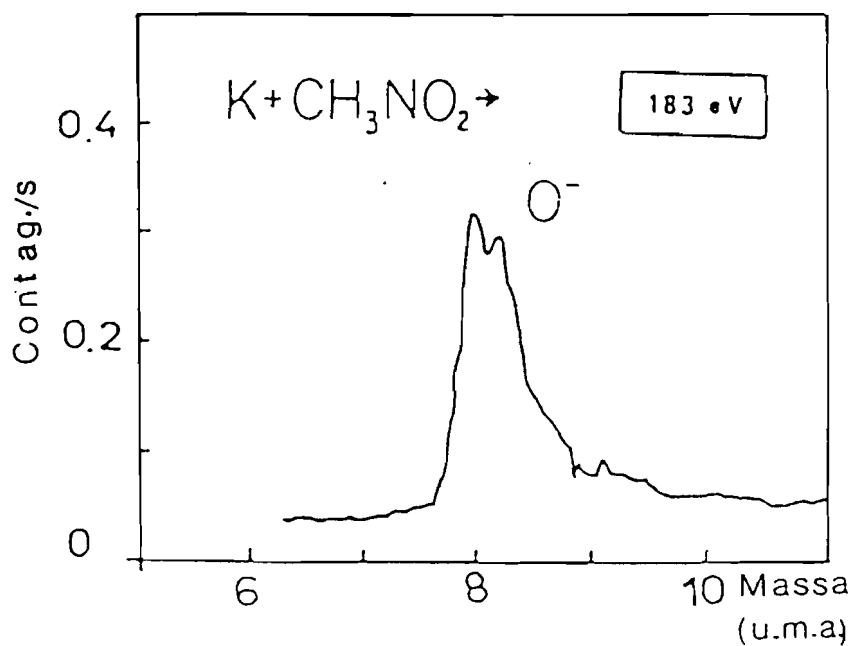


Fig. 4.8
Fragmento do espectro de tempo de voo obtido na colisão $K + CH_3NO_2$ correspondente à dupla estrutura do ião O^- .

	CH_3NO_2	CH_3NO_2^-	NO_2	NO_2^-	NO	O
Energias de Dissociação (eV)	$(\text{CH}_3+\text{NO}_2)=2.52 \text{ j})$ $(\text{CH}_3\text{O}+\text{NO})=1.9 \text{ k})$ $(\text{CH}_3\text{NO}+\text{O})=3.11 \text{ e})$ $(\text{CH}_3+\text{O}+\text{NO})=5.8 \text{ k})$	$(\text{CH}_3+\text{NO}_2)_\sigma=0.56 \text{ f})$ $(\text{CH}_3+\text{NO}_2)_\pi=1.5\pm0.5 \text{ m})$	$(\text{ON}-\text{O})=3.115 \text{ c})$ $(\text{N}-\text{O}_2)=4.506 \text{ c})$	$(\text{O}-\text{NO})^-=3.95 \text{ e})$	—	—
Distâncias de Equilíbrio (Å)	$(\text{C}-\text{N})=1.475 \text{ (h)}$ $(\text{N}-\text{O})=1.224 \text{ g)}$	$(\text{C}-\text{N})_\sigma=2.0\pm0.05 \text{ m})$ $(\text{C}-\text{N})_\pi=1.8\pm0.1 \text{ m})$	$1.193 \text{ d})$	$1.236 \text{ d})$	—	—
Frequências (cm^{-1})	$(\text{C}-\text{N})_{\text{sym}}=880 \text{ h})$ $(\text{C}-\text{N})_{\text{antisym}}=1562 \text{ i})$	$(\text{C}-\text{N})_\sigma_{\text{sym}}=314\pm10 \text{ m})$ $(\text{C}-\text{N})_\pi_{\text{sym}}=574\pm50 \text{ m})$	$(\text{C}-\text{N})_{\text{sym}}=1320 \text{ c})$ $(\text{C}-\text{N})_{\text{antisym}}=1617 \text{ c})$ $\text{bending}=828 \text{ b})$	$(\text{C}-\text{N})_{\text{sym}}=254 \text{ e})$	—	—
Electro-afinidade Adiabática (eV)	$0.44 \text{ f})$	—	$2.5 \text{ e})$	—	$0.1 \text{ e})$	$1.462 \text{ a})$
Ângulos de Ligação (graus)	$125.3 \text{ g})$	—	$134.1 \text{ d})$	$115.4 \text{ d})$	—	—
Constantes de Força (Ncm^{-1}) b)	—	—	—	$f_d=7.77$ $f_{dd}=2.28$ $f_\alpha=3\times10^{-3}$ $f_{d\alpha}=0.02$	—	—

a)→ref.207 b)→ref.159 c)→ref.199 d)→ref.158 e)→ref.180 f)→ref.142 g)→ref.157
 h)→ref.148 i)→ref.208 j)→ref.146 k)→ref.209 l)→ref.210 m)→esta tese

4.4. - Conclusões

Neste capítulo referiram-se medidas complementares de formação de pares de iões em colisões entre átomos de potássio e moléculas de nitrometano. As experiências foram realizadas numa gama de energias c.m. desde 20 eV até 300 eV. Secções eficazes diferenciais duplas foram obtidas medindo a intensidade de iões K^+ em função do ângulo de dispersão e em função da energia de laboratório pós-colisão. Por outro lado, secções eficazes totais parciais relativas para a formação de $CH_3NO_2^-$, NO_2^- e O^- foram medidas na mesma gama de energias. Os resultados experimentais levaram à conclusão que nesta gama de energias a transferência de electrão tem lugar para três estados iónicos do $CH_3NO_2^-$, um estado 2A_1 predominantemente repulsivo e dois estados 2B_1 com fossos de potencial relativamente profundos.

O estado 2A_1 é formado por promoção do electrão de valência do potássio para o orbital σ^* (a_1), que é um orbital C-N fortemente antiligante. Este estado tem uma electroafinidade vertical de -2.16 ± 0.7 eV, uma electroafinidade adiabática de 0.44 ± 0.2 eV e um fosso com a altura de 0.56 ± 0.1 eV. A curva de energia potencial em função do comprimento da ligação C-N é fortemente repulsiva à distância de equilíbrio da molécula neutra. Confirmaram-se as conclusões de outros autores ^{137,138} em como este estado serve como intermediário iónico na reacção



a energias térmicas. Às energias de colisão usadas nesta experiência a transição para este estado conduz predominantemente a NO_2^- e a electrões livres, sendo estes últimos produzidos por auto-libertação electrónica do ião molecular transiente CH_3NO_2^- .

O pico observado nos perfis angulares por volta dos 200 eV.grau confirma que a dinâmica não é tipicamente, nem do tipo "arrastamento" (dispersão predominante para a frente) como se manifesta na forte contribuição por volta de $\tau = 100$ eV.grau na maioria das moléculas halogéneas ¹⁶¹, nem do tipo "ricochete" (dispersão predominante para trás) como no caso do CH_3I ⁹⁸.

O estado $^2\text{B}_1$ de energia inferior é formado por uma transição para o LUMO do CH_3NO_2 , um orbital $\pi^*(b_1)$ no grupo nitro, o qual é um orbital fracamente antiligante. A electroafinidade vertical não pode ser distinguida da do estado $^2\text{A}_1$. Este estado $^2\text{B}_1$ de mais baixa energia correlaciona-se assintoticamente com o estado $^3\text{B}_1$ do NO_2^- . Devido ao LUMO fracamente antiligante, a altura do fosso de potencial deste estado é bastante elevada, cerca de 1.5 or 2 eV. Uma transição para este estado produz quase exclusivamente o ião molecular progenitor e, tanto por via directa como por via de rearranjo interno também O^- .

Finalmente, o estado $^2\text{B}_1$ de energia superior que é obtido pela mesma promoção para o orbital π^* no grupo nitro mas correlacionando-se assintoticamente com o estado $^1\text{B}_1$ do NO_2^- tem uma electroafinidade vertical de cerca de -4 eV. Uma transição para este estado produz todos os três iões moleculares negativos observados nesta experiência.

A combinação dos resultados experimentais obtidos para a produção de iões negativos, numa vasta gama de energias e de regiões angulares, com os resultados obtidos por outros autores (de fotodissociação, de dispersão inelástica neutra, de colisões reactivas e de limiares de formação de pares de iões) constituiu um apertado teste à interpretação da dinâmica deste tipo de colisões com nitrometano.

5 - Dissociação de Iões Negativos de Alguns Benzenos Substituídos

5.1. - Introdução

Nas colisões reactivas entre átomos alcalinos e moléculas, que ocorrem por via do mecanismo do "electrão arpoador", a quase-molécula transiente formada na colisão é caracterizada pelo seu tempo de vida o qual pode determinar o número de canais reactivos de saída. O mecanismo do complexo de colisão no qual esse tempo de vida é longo comparado com os períodos vibracionais e rotacionais moleculares ¹⁶³, fornece um interessante contraste com os processos impulsivos encontrados para muitas outras reacções exotérmicas de átomos alcalinos com algumas moléculas halogenadas, os quais surgem simplesmente por dissociação directa do ião negativo, num fragmento negativo formado com uma forte repulsão ¹⁶⁴.

Quando o ião pai negativo tem um tempo de vida suficientemente longo, parte da energia depositada por transferência de electrão pode ser distribuída pelos vários graus de liberdade disponíveis.

Como já se referiu no cap. 4, nas reacções com moléculas diatómicas os mecanismos complexo e directo têm sido encontrados em consequência do carácter ligante ou antiligante dos orbitais moleculares não-ocupados de mais baixa energia (LUMO) que recebem o electrão extra ¹⁶³. Este comportamento parece ser determinante no valor da electroafinidade molecular e na

composição das intensidades iónicas relativas ¹³. É bem conhecido o facto de nos halogéneos os LUMO's serem orbitais σ^* e no oxigénio o LUMO é um orbital π^* fracamente antiligante. Por conseguinte, o ião pai é mais estável com relação à dissociação no caso do oxigénio ¹³.

Em sistemas poliatómicos os dois mecanismos referidos têm também sido identificados. Verificou-se que o CH_3I ¹⁶⁵ e o CCl_4 ⁶² não produzem aniões progenitores enquanto que no SF_6 ¹⁵⁰ e SnCl_4 ⁶² é formada uma quantidade significativa daqueles iões. No CCl_4 e CH_3I apenas os átomos halogéneos são capazes de aceitar o electrão extra e portanto, ele entra para um orbital σ^* antiligante localizado nas ligações carbono-halogéneo. Isto causa uma dissociação rápida do ião molecular, conduzindo à obtenção de fragmentos iónicos halogéneos. No SF_6 e SnCl_4 , o átomo central não halogéneo pode também aceitar o electrão extra e consequentemente, o electrão entra para um orbital predominantemente composto por orbitais dos halogéneos mas que estão deslocalizados a toda a molécula. Em resultado disso, são principalmente formados SnCl_3^- e SF_5^- , pois estes aniões correspondem ao canal iónico com menor energia de dissociação.

Como se viu no capítulo anterior, em colisões $\text{K} + \text{CH}_3\text{NO}_2$, concluiu-se que tanto o mecanismo directo como o mecanismo complexo estão presentes na formação de pares de iões. Isto acontece porque a transferência de electrão tem lugar para três estados iónicos do nitrometano acima de 60 eV. Como se viu, um está relacionado com o carácter fortemente antiligante do orbital σ^* na ligação C-N e os outros dois com os dois orbitais antiligantes π^*

no grupo nitro. Estes dois estados π^* têm fossos de potencial relativamente profundos e consequentemente o ião progenitor é formado mesmo a energias de colisão elevadas ¹⁶⁶.

A formação de pares de iões em colisões com moléculas aromáticas não foi ainda explorada e neste trabalho são apresentados resultados de colisões entre átomos neutros de potássio e alguns benzenos substituídos. Em moléculas aromáticas não é de esperar a existência de um "efeito de bloqueamento" à deslocalização do electrão extra, tal como ocorre nomeadamente em moléculas alifáticas, por exemplo CH_3I e CH_3NO_2 . Na realidade, em moléculas aromáticas o electrão capturado estará deslocalizado ^{136,167}.

É também de esperar que os benzenos substituídos tenham mais do que um canal dissociativo importante, devido aos vários graus de liberdade vibracionais disponíveis, e portanto, não podem ser considerados sistemas quase-diatómicos em colisões com átomos de potássio. A energia armazenada na molécula alvo pela transição electrónica irá distribuir-se mais facilmente de forma aleatória por todas as coordenadas vibracionais, dependendo do tempo de colisão e do tempo de fragmentação da molécula excitada. É de esperar que o electrão doado vá para um orbital π^* deslocalizado de baixa energia ^{136,167}, e portanto haja tempo suficiente para se dar um forte acoplamento resultando numa dissociação estatística após haver redistribuição aleatória de energia.

Refira-se também, que os tempos de vida típicos dos aniões benzénicos substituídos com relação à auto-libertação electrónica são da ordem de 10^{-15} s ¹⁶⁸, ou seja, tempos muito superiores aos

tempos de colisão. A observação de ressonâncias de perdas de energia em processos de captura electrónica por parte de alguns benzenos substituídos, sugere que após a captura do electrão se forma um anião progenitor de longa vida, o qual poderá conduzir à dissociação ¹⁶⁸.

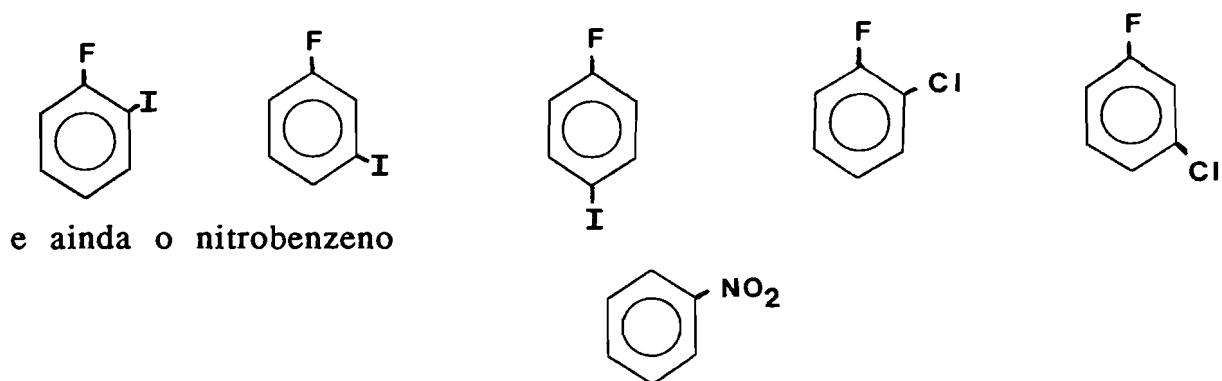
Se a dissociação afectar apenas a ligação que envolve o substituinte, as curvas de energia potencial podem ser representadas a duas dimensões em função dessa coordenada, a qual é a mais afectada na transição da molécula neutra para o ião negativo. No entanto, a representação a duas dimensões não implica que o electrão fique localizado naquela ligação, ou seja que a transição se dê directamente para a curva $\phi-X^-$, em que ϕ representa o anel benzénico e X o substituinte. De facto, nos sistemas deslocalizados parece haver a possibilidade de formação de um outro estado ϕ^--X com carácter π^* a que corresponderá também um potencial Morse e cuja dissociação conduz ao ião negativo do anel benzénico. Se por outro lado, a transição electrónica ocorrer para a curva $\phi-X^-$, a que corresponde um orbital σ^* , a dissociação conduzirá ao ião X^- ¹⁶⁷. É, pois, de prever que o tipo de mecanismo dissociativo preferencial, deve depender certamente dos valores das energias de dissociação e das electroafinidades dos substituintes face à electroafinidade do anel.

Apesar do elevado número de graus de liberdade internos e as elevadas energias de colisão envolvidas nestas experiências, é de esperar que a dissociação induzida por colisão de transferência electrão em benzenos substituídos, exiba uma elevada selectividade,

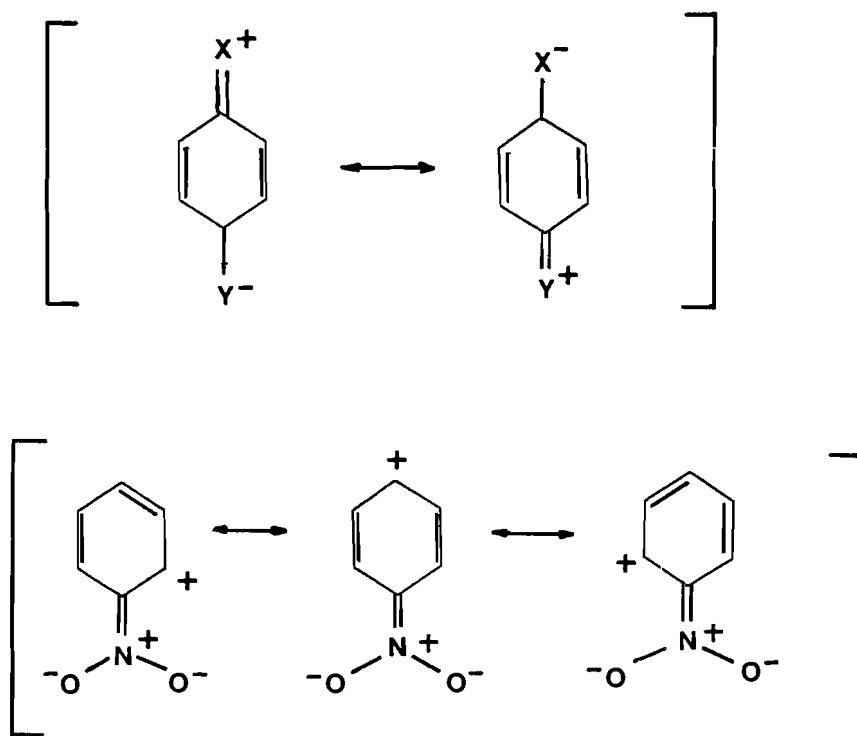
pois ela efectua-se por um mecanismo envolvendo efeitos não adiabáticos.

A determinação dos orbitais moleculares em sistemas electrónicos deslocalizados tem sido efectuada pelo método de Hückel estendido (EHMO) desenvolvido por Hoffmann ¹⁶⁹, na impossibilidade de se dispôr de resultados obtidos por métodos quânticos mais exactos. No entanto, em muitos casos, ele conduz a valores próprios semelhantes aos obtidos em métodos *ab initio*, permitindo assim estabelecer quais os orbitais LUMO em que o electrão pode ser capturado. O método EHMO é, tal como o conhecido método de Hückel ¹⁷⁰, um método LCAO mas que toma em conta todos os orbitais de valência, isto é, não apenas os orbitais π (como faz o método de Hückel tradicional) mas também os orbitais σ de valência. Para funções de base são assumidos orbitais atômicos de Slater, os quais são usados no cálculo da matriz do hamiltoneano electrónico. Os elementos de matriz h_{ij} são obtidos por expressões semi-empíricas que relacionam as sobreposições entre os orbitais de Slater e os integrais de Coulomb do par de átomos em causa. Os parâmetros dessas expressões dependem das distâncias internucleares de equilíbrio mas não dão indicações acerca da profundidade do fosso de potencial internuclear. Para sistemas aromáticos com hetero-átomos, os integrais de Coulomb e os integrais de sobreposição são modificados usando parâmetros semi-empíricos, os quais são proporcionais à electronegatividade do hetero-átomo presente na ligação ¹⁷¹.

Neste capítulo, apresenta-se o estudo das seguintes moléculas benzénicas di-halogenadas



Nestas moléculas de fórmula genérica RXY e $R'NO_2$ com $R=C_6H_4$ e $R'=C_6H_5$, as distâncias inter-atômicas nas ligações $R-X$, $R-Y$ e $R'-N$ são inferiores aos das correspondentes moléculas em que R e R' são radicais alifáticos. Tal facto, é habitualmente interpretado como sendo consequência das contribuições de formas de "ressonância química" adicionais, representadas respectivamente por 172:



A introdução de um substituinte no anel benzénico provoca o levantamento da degenerescência do HOMO e do LUMO, e a amplitude do desdobramento varia com a electronegatividade do

substituente. O primeiro potencial de ionização aumenta com o aumento da electronegatividade do substituinte enquanto que a electroafinidade adiabática manifesta tendência oposta ¹⁶⁸. Os efeitos de ressonância (que são uma medida da migração electrónica do substituinte para o anel) e os efeitos indutivos (que medem a migração electrónica do anel para o substituinte) do substituinte são os responsáveis pela variação de energia do HOMO e do LUMO. Assim, por exemplo, o nitrobenzeno tem uma electroafinidade menos positiva que o flúor-benzeno, pois neste último os efeitos de indução são mais contrabalançados pelos efeitos de ressonância, enquanto que no primeiro os efeitos indutivos são preponderantes, dada a maior electronegatividade do grupo NO₂ ⁵².

A introdução de átomos de flúor em sistemas deslocalizados, encurta as ligações C-C e C-F, devido a provocar a estabilização dos orbitais π e desestabilização dos orbitais π^* ⁵². Por outro lado, a espectroscopia de foto-electrões tem mostrado que a remoção de um electrão π não afecta as frequências de vibração do anel benzénico ⁵², e portanto, é de esperar uma situação semelhante no caso da adição de um electrão a um orbital π^* .

5.2.- Resultados Experimentais

Neste capítulo referem-se medidas correspondentes a colisões de átomos neutros de potássio com três isómeros de flúor-iodo-benzeno (orto-RFI, meta-RFI e para-RFI) , com dois isómeros de cloro-iodo-benzeno (orto-RICl e meta-RICl), e ainda com nitrobenzeno (RNO_2), sendo $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$. A energia de colisão no laboratório situou-se numa gama entre 10 e 350 eV. Obtiveram-se espectros de tempo de voo para os iões negativos formados na reacção de transferência de electrão

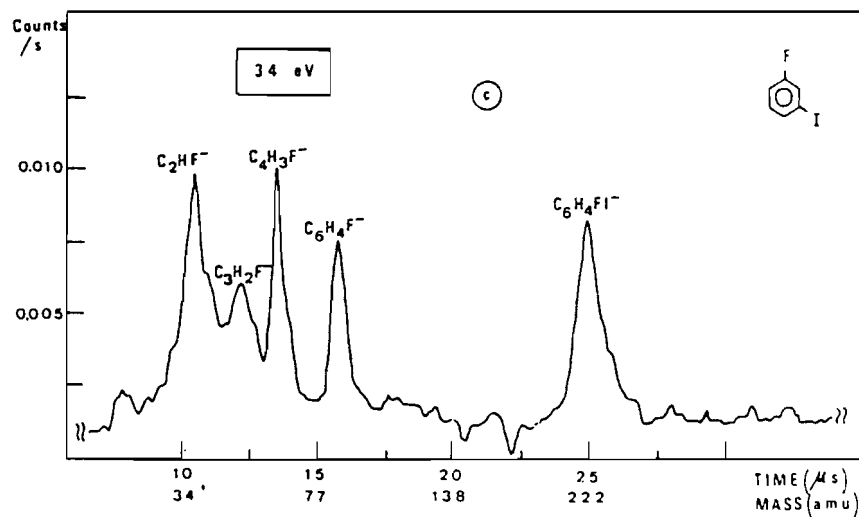
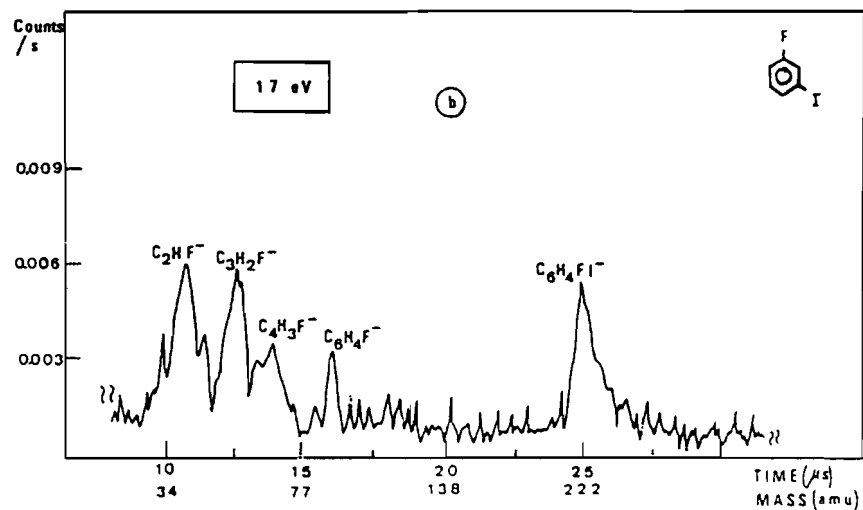
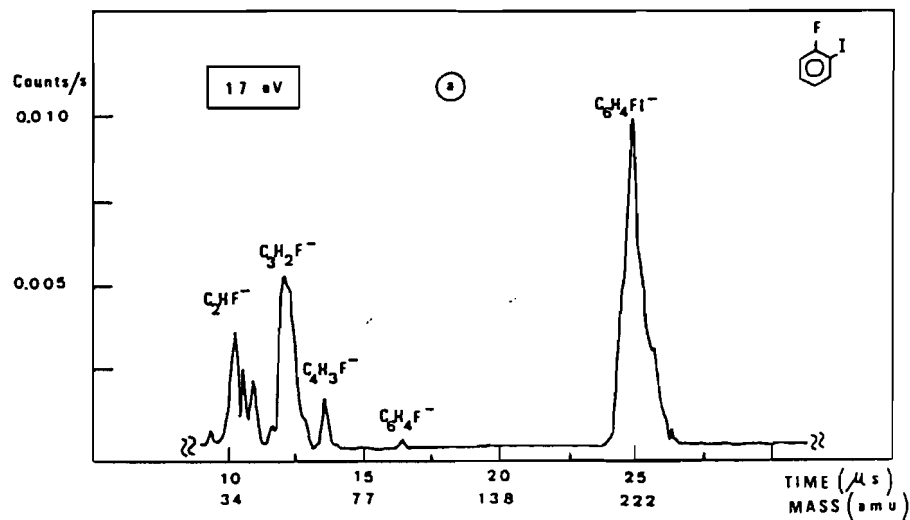


Os iões negativos formados na região de interacção foram extraídos por um campo eléctrico pulsado de -17.5 Volts, 2 μs de duração e frequência de pulsação de 10 KHz.

Cada espectro foi obtido após tempos de acumulação escolhidos de forma a que as áreas dos picos exibam uma boa estatística.

Foram também obtidos espectros de perdas de energia na direcção principal, por análise dos iões K^+ formados na colisão de potássio com nitrobenzeno, bem como seleccionados dois perfis angulares, a energias de colisão correspondentes. Estes perfis angulares foram medidos a uma perda de energia correspondente ao máximo do espectro de perdas obtido à mesma energia de colisão.

Espectros de tempo de voo típicos obtidos para o caso dos flúor-iodo-benzenos são apresentados nas Figs.5.1 a-e.



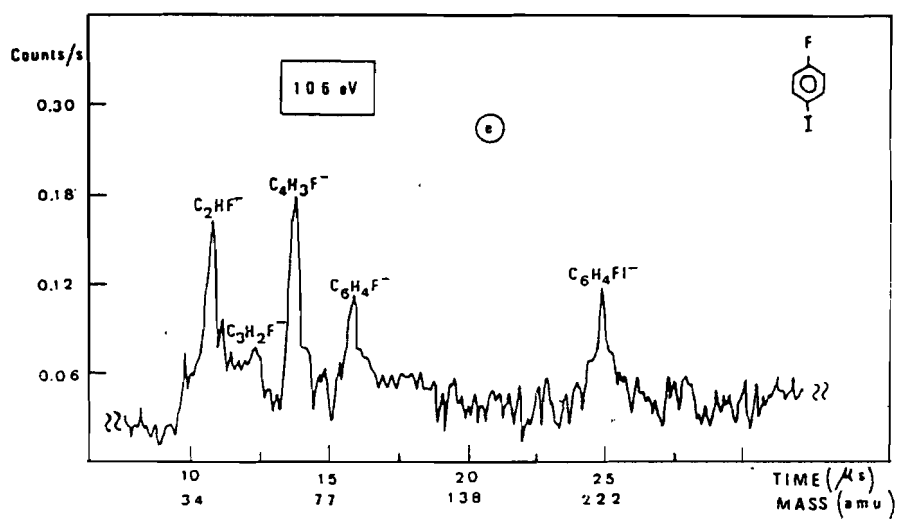
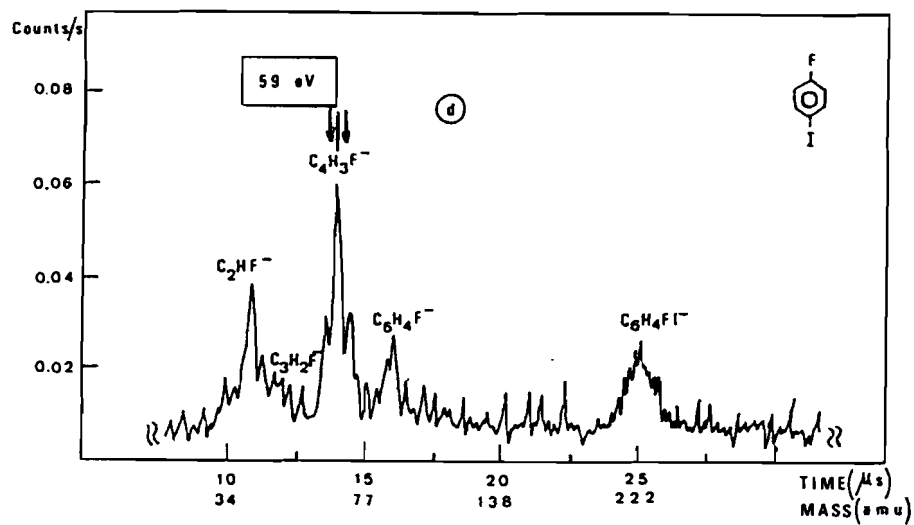


Fig. 5.1
Espectros de tempo de voo típicos obtidos em colisões K + flúor-iodo-benzeno nas três configurações (orto, meta e para) e a diversas energias de colisão. As setas indicam as duas componentes correspondentes ao KER.

Os espectros são caracterizados por cinco picos os quais são atribuídos respectivamente ao ião progenitor ($C_6H_4FI^-$), $C_6H_4F^-$, $C_4H_3F^-$, $C_3H_2F^-$ e C_2HF^- .

A partir da análise dos resultados experimentais, torna-se claro que os picos correspondentes aos fragmentos mais leves têm uma largura a meia altura que excede o valor esperado e que deverá ser proporcional à raiz quadrada da massa. De facto, estes picos em alguns espectros mostram ser compostos por um pico central e por uma contribuição de cada lado.

A partir das áreas estimadas dos diferentes picos em cada espectro de tempo de voo, foram calculadas as percentagens relativas de intensidade para os diferentes iões negativos. Nas Figs. 5.2, 5.3 e 5.4 essas percentagens relativas estão representadas em função da energia de colisão c.m. para cada um dos três isómeros. Nestas figuras mostram-se igualmente as percentagens relativas correspondentes à soma dos três fragmentos iónicos mais leves.

Analisando as percentagens iónicas relativas, vê-se claramente que na configuração orto, o anião progenitor é o ião mais estável. Além disso, este anião é mais estável no caso da configuração orto, do que nas restantes configurações. A tendência geral em função da energia de colisão é de que a intensidade relativa do ião pai é maior a baixas energias, sobretudo abaixo dos 100 eV (c.m.). Acima desta energia a percentagem iónica converge para um patamar. Esta convergência em função da energia de colisão é observada para todos os outros fragmentos iónicos.

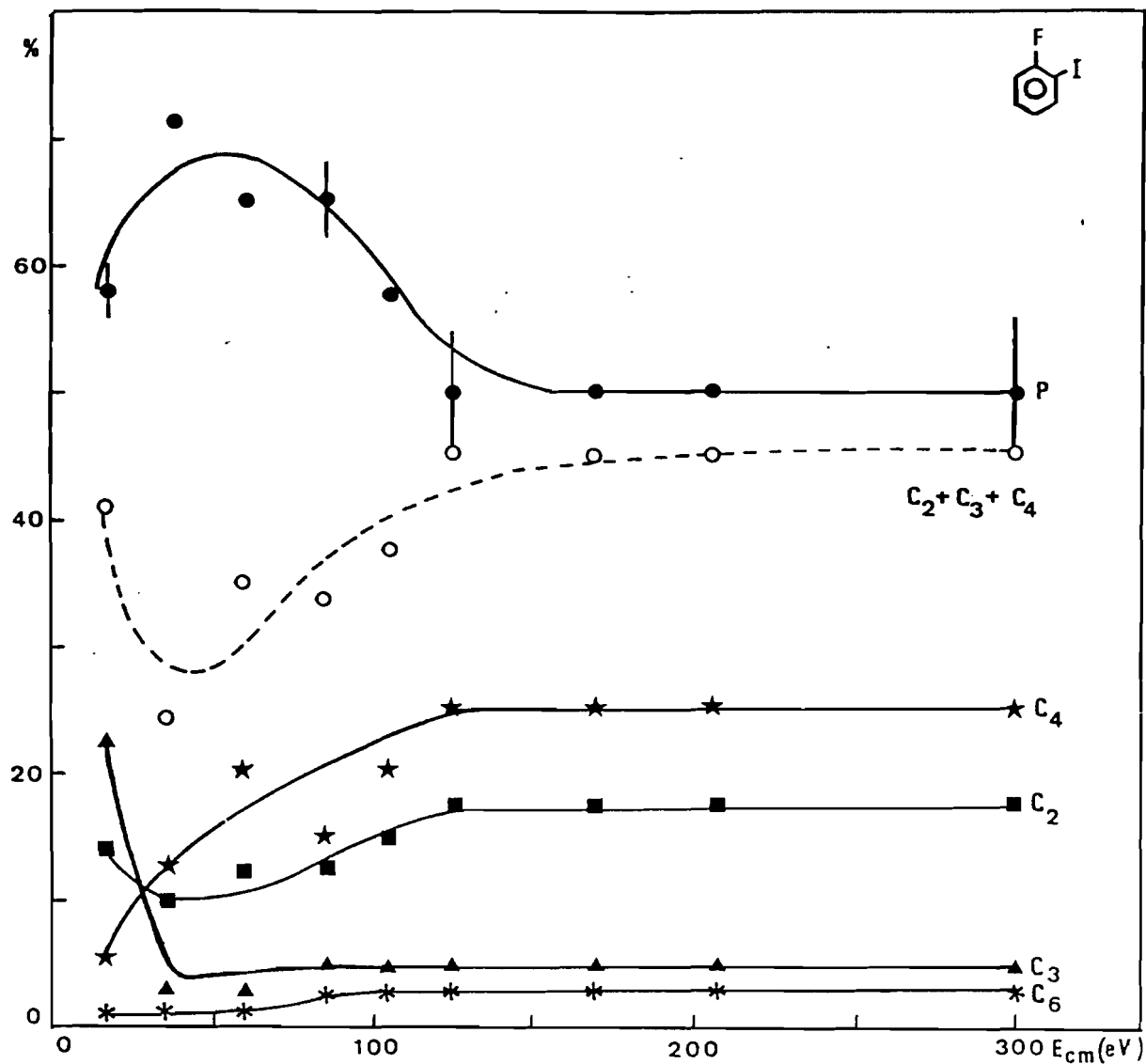


Fig. 5.2

Percentagens relativas dos iões negativos formados em colisões K + orto-flúor-iodo-benzeno, em função da energia de colisão c.m.

$C_2 = C_2HF^-$; $C_3 = C_3H_2F^-$; $C_4 = C_4H_3F^-$; $C_6 = C_6H_4F^-$; $P = C_6H_4FI^-$.

A curva a tracejado representa a soma $C_2 + C_3 + C_4$. As curvas a cheio são ajustes aos resultados experimentais. As barras de erro representam erros estatísticos.

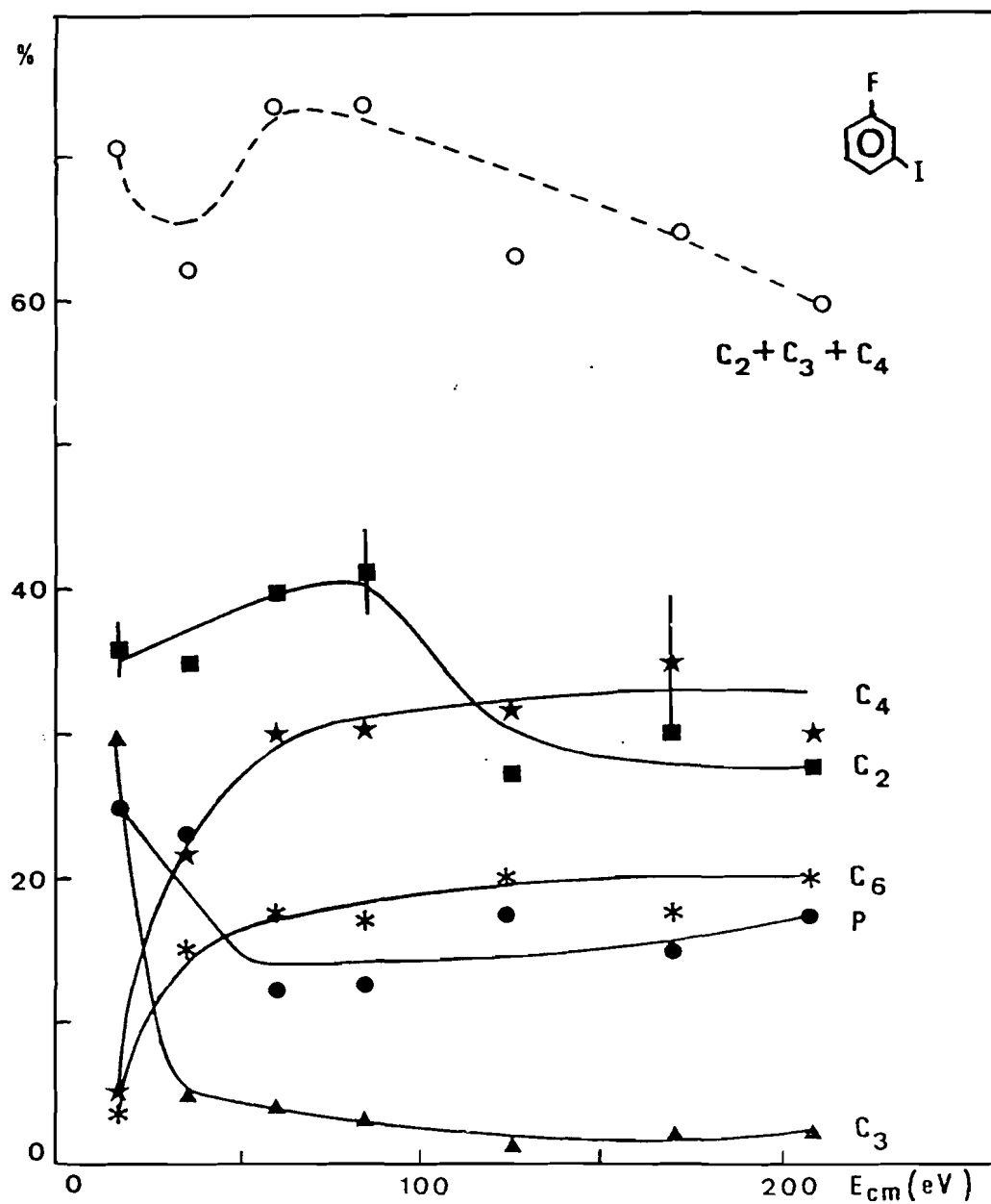


Fig. 5.3
 Percentagens relativas dos iões negativos formados em colisões K + meta-
 flúor-iodo-benzeno, em função da energia de colisão c.m.
 $C_2 = C_2HF^-$; $C_3 = C_3H_2F^-$; $C_4 = C_4H_3F^-$; $C_6 = C_6H_4F^-$; $P = C_6H_4FI^-$.
 Ver legenda da Fig. 5.2.

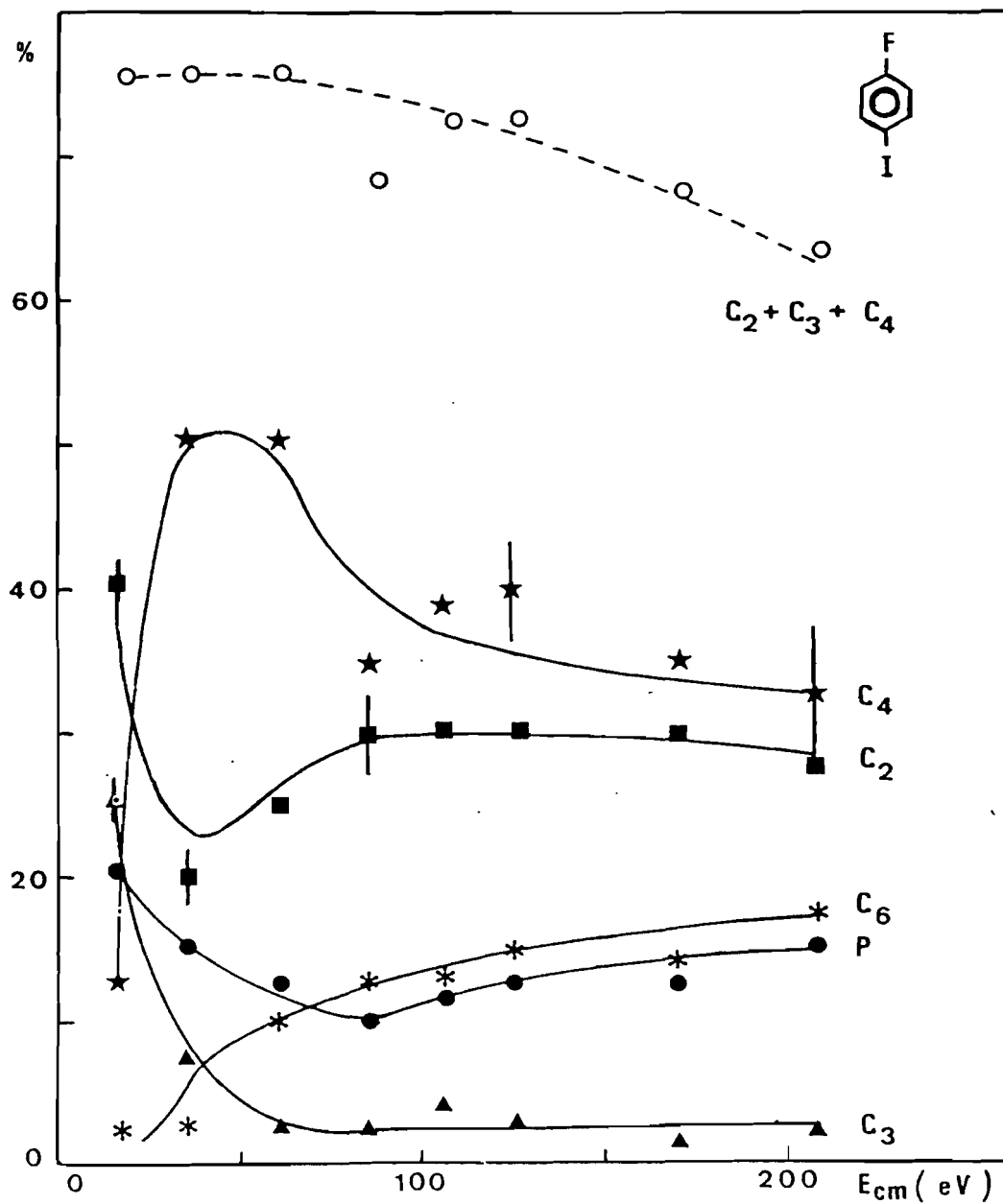


Fig. 5.4
 Percentagens relativas dos iões negativos formados em colisões K + para-
 flúor-iodo-benzeno, em função da energia de colisão c.m.
 $C_2 = C_2HF^-$; $C_3 = C_3H_2F^-$; $C_4 = C_4H_3F^-$; $C_6 = C_6H_4F^-$; $P = C_6H_4FI^-$.
 Ver legenda da Fig. 5.2.

O ião $C_6H_4F^-$ que corresponde à perda do átomo I é praticamente desprezável no caso orto, enquanto que para as configurações meta e para, a percentagem relativa ascende a cerca de 15-20%. A percentagem relativa destas espécies é menor a energias de colisão mais baixas.

Finalmente, dos três fragmentos iónicos mais leves, o pico do $C_3H_2F^-$ parece comportar-se de maneira bem diferente dos fragmentos C_2HF^- e $C_4H_3F^-$. A sua contribuição é desprezável excepto às baixas energias de colisão onde ascende a valores da ordem de 25% para os três isómeros.

Os gráficos das percentagens iónicas versus energia de colisão c.m. para os dois isómeros de cloro-iodo-benzeno estão apresentados nas Figs. 5.5 e 5.6. Por um lado, é notório um comportamento completamente diferente em comparação com os flúor-iodo-benzenos, e por outro lado, o efeito estereo-específico parece não ser tão importante, pelo menos para os dois isómeros que foram medidos (uma vez que os gráficos obtidos são semelhantes). O isómero para não foi medido devido a não possuir uma pressão de vapor à temperatura ambiente adequada à realização das experiências neste equipamento.

A percentagem do ião $C_6H_4Cl^-$ que corresponde à perda do átomo de I não é desprezável e torna-se a mais importante a energias c.m. acima de 80 eV. Isto acontece uma vez que o ião pai é dominante apenas às baixas energias. O único fragmento negativo observado que corresponde à quebra do anel foi o C_2HCl^- . Contrariamente ao que acontece com os flúor-iodo-benzenos onde não é observado qualquer ião F^- , pode-se constatar das Figs. 5.5 e

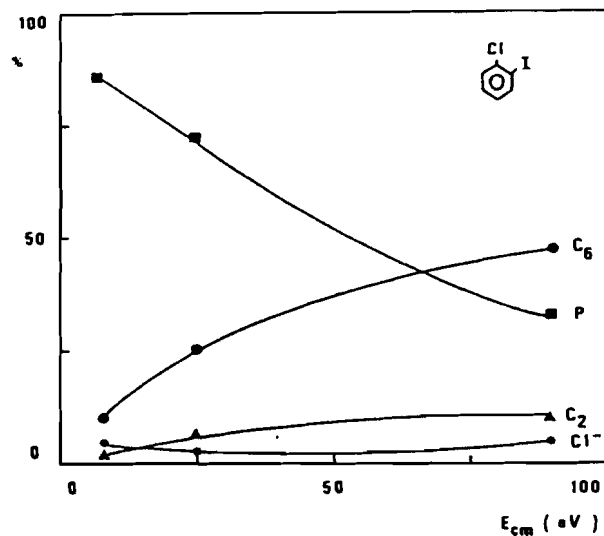


Fig. 5.5

Estimativa das percentagens relativas dos iões negativos formados em colisões K + orto-cloro-iodo-benzeno, a três energias de colisão c.m.

$C_2 = C_2HCl^-$; $C_6 = C_6H_4Cl^-$; $P = C_6H_4ClI^-$.

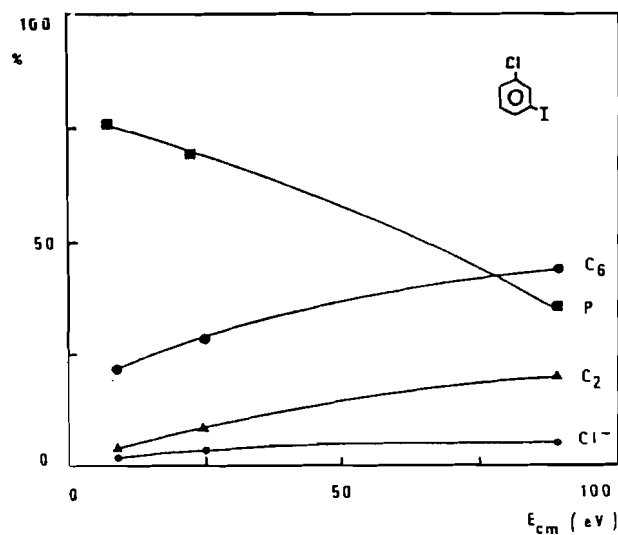


Fig. 5.6

Estimativa das percentagens relativas dos iões negativos formados em colisões K + meta-cloro-iodo-benzeno, a três energias de colisão c.m.

Ver legenda da Fig. 5.5.

5.6 que o ião Cl^- está presente, embora seja praticamente desprezável.

Os espectros de perda de energia dos iões K^+ obtidos na direcção principal para a colisão $\text{K} + \text{nitrobenzeno}$ estão apresentados na Fig.5.7. Eles mostram a existência de uma única estrutura com um máximo situado a uma perda de energia de cerca de 6.5 eV, e com uma elevada FWHM, mesmo à energia de colisão mais baixa. Estes espectros foram ajustados à esquerda de forma a fazer-se corresponder o limiar de perdas de energia à electroafinidade adiabática do nitrobenzeno, a qual é de 2.1 ± 0.1 eV ¹⁷³, e foram normalizados com igual altura ao máximo de valor de pico.

Nas Figs. 5.8 e 5.9 são apresentados os dois perfis angulares seleccionados, obtidos à perda de energia de 6.5 eV, os quais mostram a existência de duas contribuições: uma pouco intensa situada por volta dos 50 eV.grau e outra dominante com um máximo situado por volta dos 150 eV.grau.

Os espectros de tempo de voo obtidos para o nitrobenzeno, apresentam em toda a gama de energias de colisão uma percentagem de contribuição do ião negativo progenitor da mesma ordem de grandeza da fragmentação iónica negativa. Além disso, o pico correspondente ao ião O^- é um pico sem dupla estrutura (vide o caso correspondente para o CH_3NO_2^-).

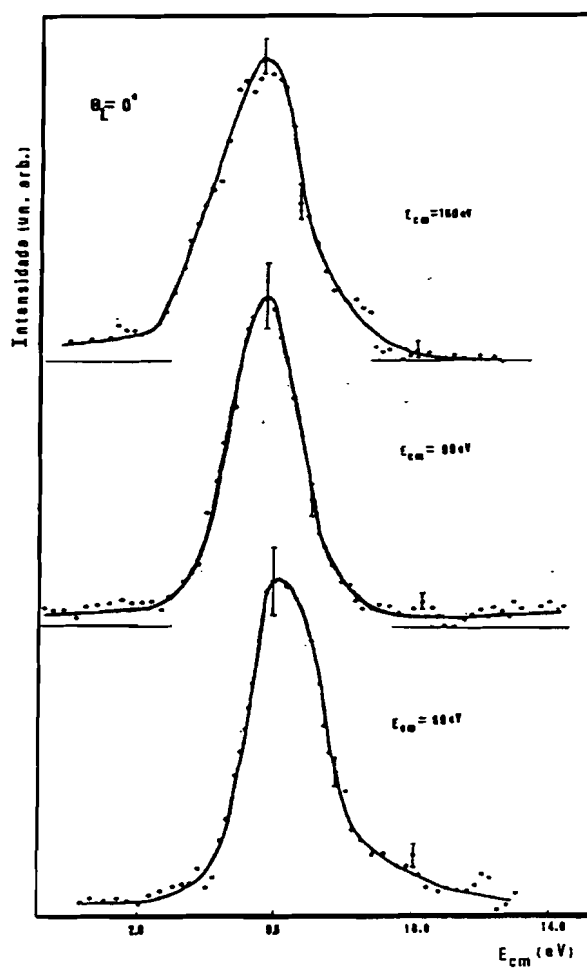


Fig. 5.7

Espectros de perda de energia dos iões K^+ obtidos na direcção principal na colisão $K +$ nitrobenzeno.

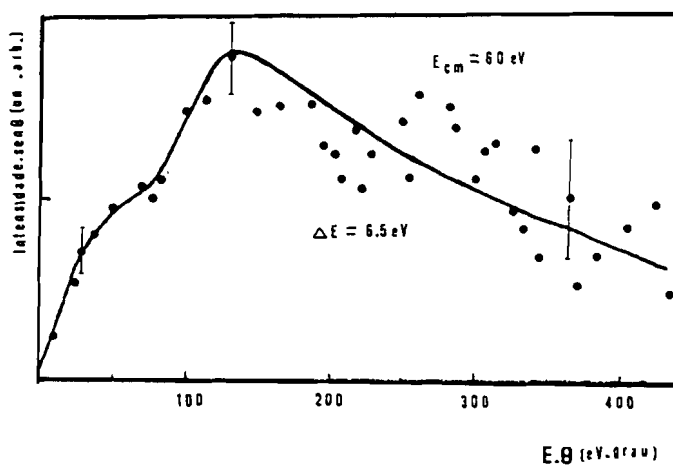


Fig. 5.8

Distribuição angular dos iões K^+ formados na colisão $K +$ nitrobenzeno, à energia de colisão de 60 eV e à perda de energia de 6.5 eV.

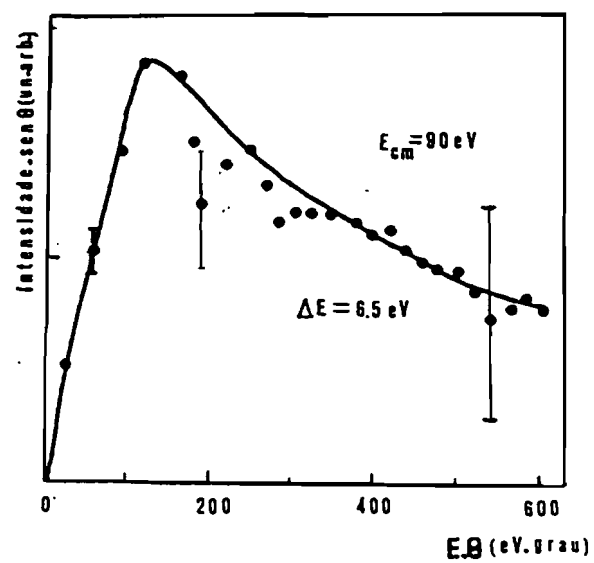


Fig. 5.9

Distribuição angular dos iões K^+ formados na colisão $K +$ nitrobenzeno, à energia de colisão de 90 eV e à perda de energia de 6.5 eV.

5.3. - Discussão

Benzenos Di-halogenados

Como se pode concluir das Figs. 5.2, 5.3 e 5.4 os três diferentes aniões moleculares que são formados por captura do electrão de valência do átomo de potássio, dissociam nos mesmos fragmentos aniónicos. Os espectros de tempo de voo são idênticos no que respeita à posição dos picos na escala de tempos. De forma a fazer a atribuição dos diferentes picos às correspondentes massas, calibrou-se o orto- $\text{C}_6\text{H}_4\text{FI}^-$ com o espectro já conhecido do nitrometano ¹⁶⁶ (referido no cap.4 e que apresenta picos às massas 16, 46 e 61) e com o espectro de CF_3I (que apresenta picos às massas 19 e 127 como é referido no cap. 6). Desta forma, as massas mais elevadas foram facilmente atribuídas ao anião progenitor, $\text{C}_6\text{H}_4\text{FI}^-$ ($m=222$) e este mesmo anião com menos o átomo de iodo, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^-$ ($m=95$). Os três números de massa inferiores não podem ser atribuídos directamente, pois correspondem, numa primeira análise, a aniões moleculares erráticos. Como estas três massas mais baixas são fragmentos do anel, é muito provável que se formem num processo a dois passos.

Como se pode observar na Fig. 5.10, deslocando os picos um número fixo de 17 canais para valores inferiores, o que corresponde em tempo a $0.25 \mu\text{s}$, obtem-se uma interpretação consistente. Atribuíram-se assim, as seguintes massas e correspondentes trajectórias dissociativas aos cinco picos observados no espectro de tempo de voo:

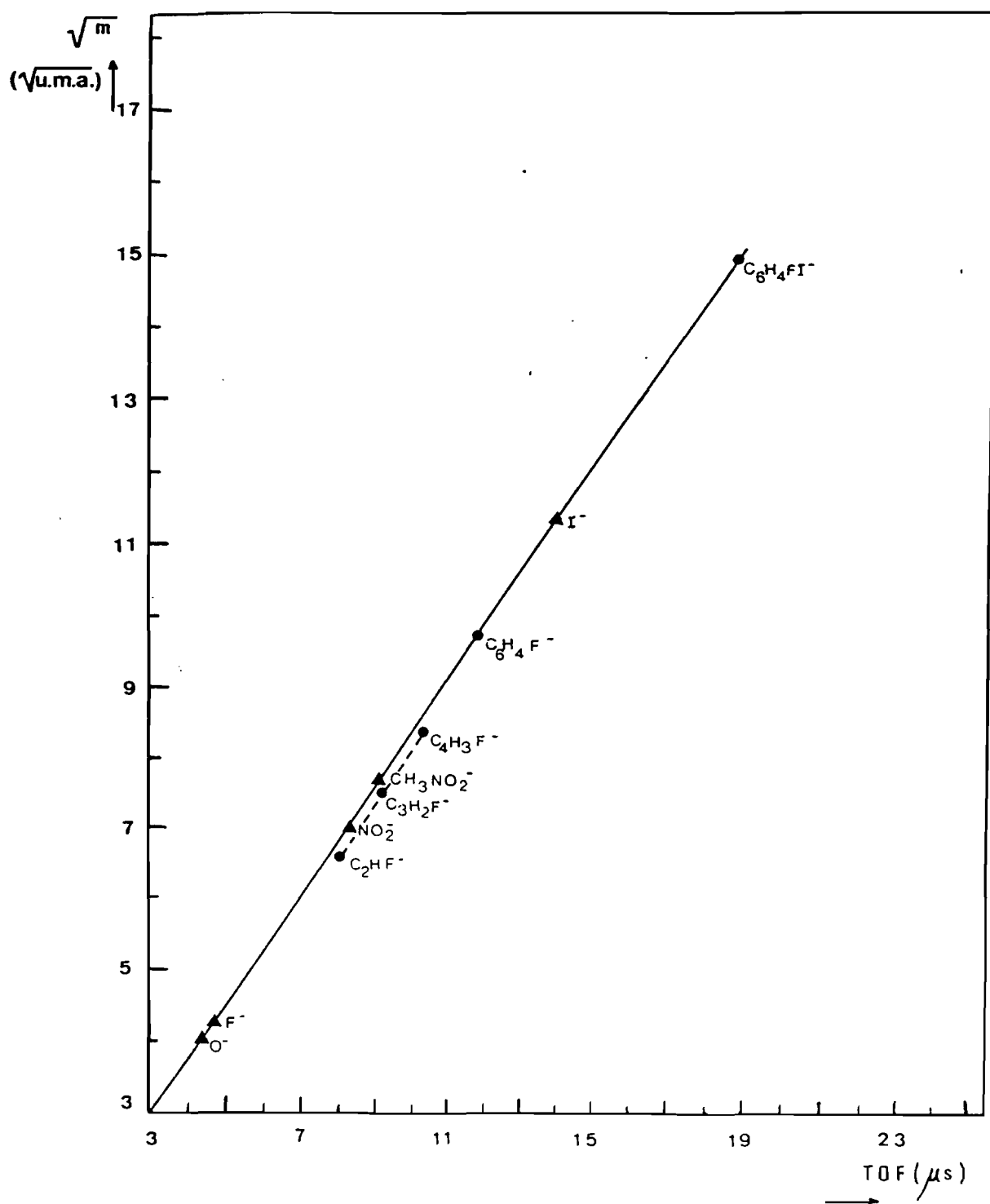
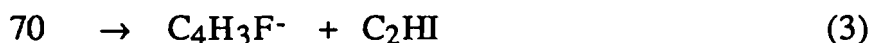
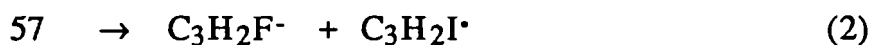
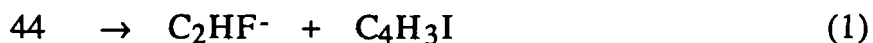


Fig. 5.10
Curva de calibração do espectrômetro de tempo de voo obtida em colisões de K com CF_3I , CH_3NO_2 (\blacktriangle) e pontos experimentais obtidos em colisões K + o-RFI (\bullet).



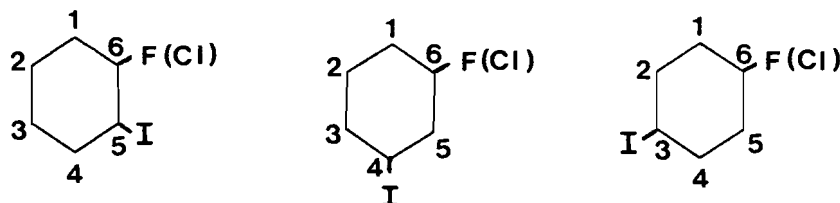
Apenas nos canais (2) e (4) é que são formados radicais; nos outros dois canais a fragmentação conduz a moléculas estáveis. Tal como se mencionou anteriormente, esta atribuição é baseada no pressuposto de que os fragmentos mais leves são formados por um mecanismo a dois passos. Conclui-se que na transferência de electrão induzida por colisão, o anião molecular é formado parcialmente com suficiente energia interna de forma a fragmentar em iões mais pequenos. Isto é consistente com a previsão teórica de que o electrão de valência do átomo de potássio será capturado ou pelo LUMO ou pelos orbitais de energia superior que se lhe seguem.

Foram elaboradas previsões teóricas com base em cálculos usando o método EHMO ¹⁶⁹ com h_{ij} 's modificados ¹⁷⁴. Os resultados obtidos conduziram à apresentação das Figs. 5.11 e 5.12. A escala de energia da Fig. 5.11 foi ajustada de forma a que o primeiro potencial de ionização do benzeno, cujo valor é de 9.2 eV ¹⁴⁴,

corresponda à energia dos dois orbitais HOMO degenerados do benzeno.

O povoamento do LUMO pelo electrão extra capturado resulta num enfraquecimento preferencial de algumas ligações, dependendo das características nodais desse orbital molecular. A introdução dos substituintes halogêneos no anel benzênico origina a perda de degenerescência entre os dois LUMO's. Embora o primeiro LUMO seja o orbital predominantemente povoado quando se forma o ião negativo, é também provável o povoamento do segundo LUMO, com energia ligeiramente inferior ao primeiro (SLUMO). É pois, necessário ter atenção a estes dois orbitais LUMO quando se tenta explicar a fragmentação do anel. As ligações que quebram mais facilmente são aquelas em que se situam os planos nodais do LUMO e SLUMO e que correspondem a pequenas populações de sobreposição de orbitais atômicos ¹⁶⁹.

Considere-se a seguinte numeração de forma a identificar cada ligação:



Analise-se em primeiro lugar os três isómeros RFI. Para a configuração orto, espera-se que o anel quebre mais facilmente entre C1-C2 ou C4-C5, assumindo que se dá o povoamento do LUMO, e entre C2-C3 ou C5-C6 se houver ocupação do segundo LUMO. A quebra combinada de C5-C6 e C1-C2 resultará no fragmento C_2HF^-

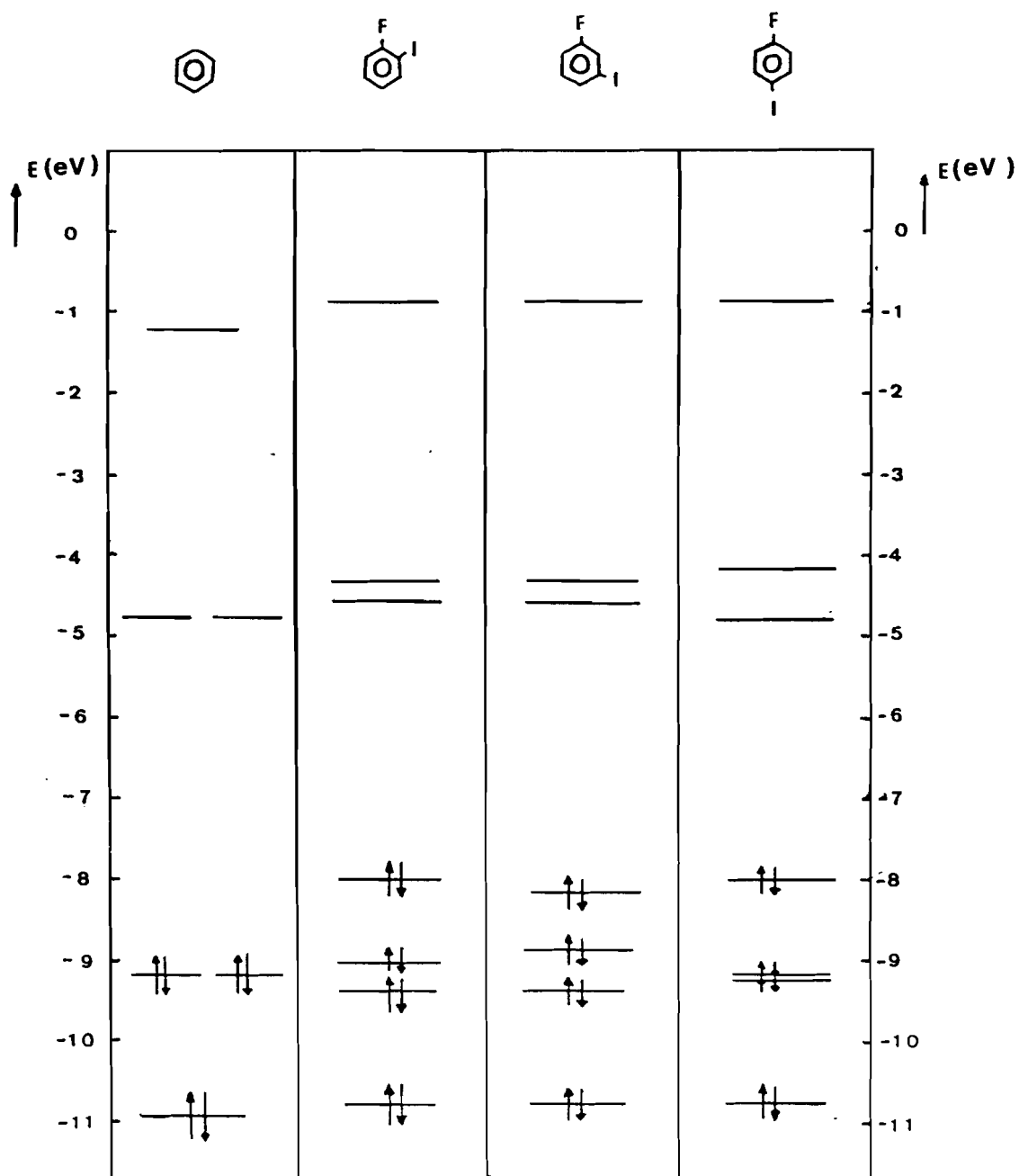


Fig. 5.11
Níveis de energia calculados pelo método de Hückel estendido para o benzeno e para os três isômeros de flúor-iodo-benzeno.

enquanto que a quebra C5-C6 e C2-C3 conduzirá ao ião $C_3H_2F^-$. O produto $C_4H_3F^-$ parece mais difícil de explicar por esta via, podendo ocorrer um mecanismo a dois passos na sua formação.

Na configuração meta, o povoamento do LUMO enfraquece preferencialmente C1-C2 e C4-C5 enquanto que o povoamento do segundo LUMO produz quebra em C1-C6 e C3-C4. Logo, o fragmento C_2HF^- pode resultar da quebra combinada C1-C6 e C3-C4, e o ião $C_3H_2F^-$ pode ser originado por quebra de C1-C2 e C4-C5. O fragmento $C_4H_3F^-$ é outra vez difícil de explicar por este mecanismo.

Finalmente, a quebra do isómero para em C_2HF^- pode ser explicada pela quebra combinada de C1-C2 e C5-C6 e a de $C_3H_2F^-$ quando ocorre a quebra das ligações C1-C2 e C4-C5. No entanto, para este isómero, a formação de $C_4H_3F^-$ pode já ser explicada por quebra concertada de C4-C5 e C2-C3.

No caso dos dois isómeros o-RICl e m-RICl, os cálculos mostram que o povoamento do LUMO e do segundo LUMO (SLUMO) conduzem a um enfraquecimento das ligações diferente do que nos correspondentes isómeros RFI, sugerindo a ocorrência de outros caminhos dissociativos. Assim, para o isómero orto, o povoamento do LUMO conduz à quebra preferencial de C3-C4 e C1-C6 enquanto que o povoamento do segundo LUMO conduz à quebra de C1-C2. Para o isómero m-RICl, o povoamento do LUMO leva à quebra de C1-C2 enquanto que o povoamento do segundo LUMO conduz ao enfraquecimento de C3-C4 e C1-C6.

Estas considerações resultantes dos cálculos devem ser encaradas de uma forma qualitativa, já que o método EHMO não é sensível às energias de dissociação das ligações do anião progenitor,

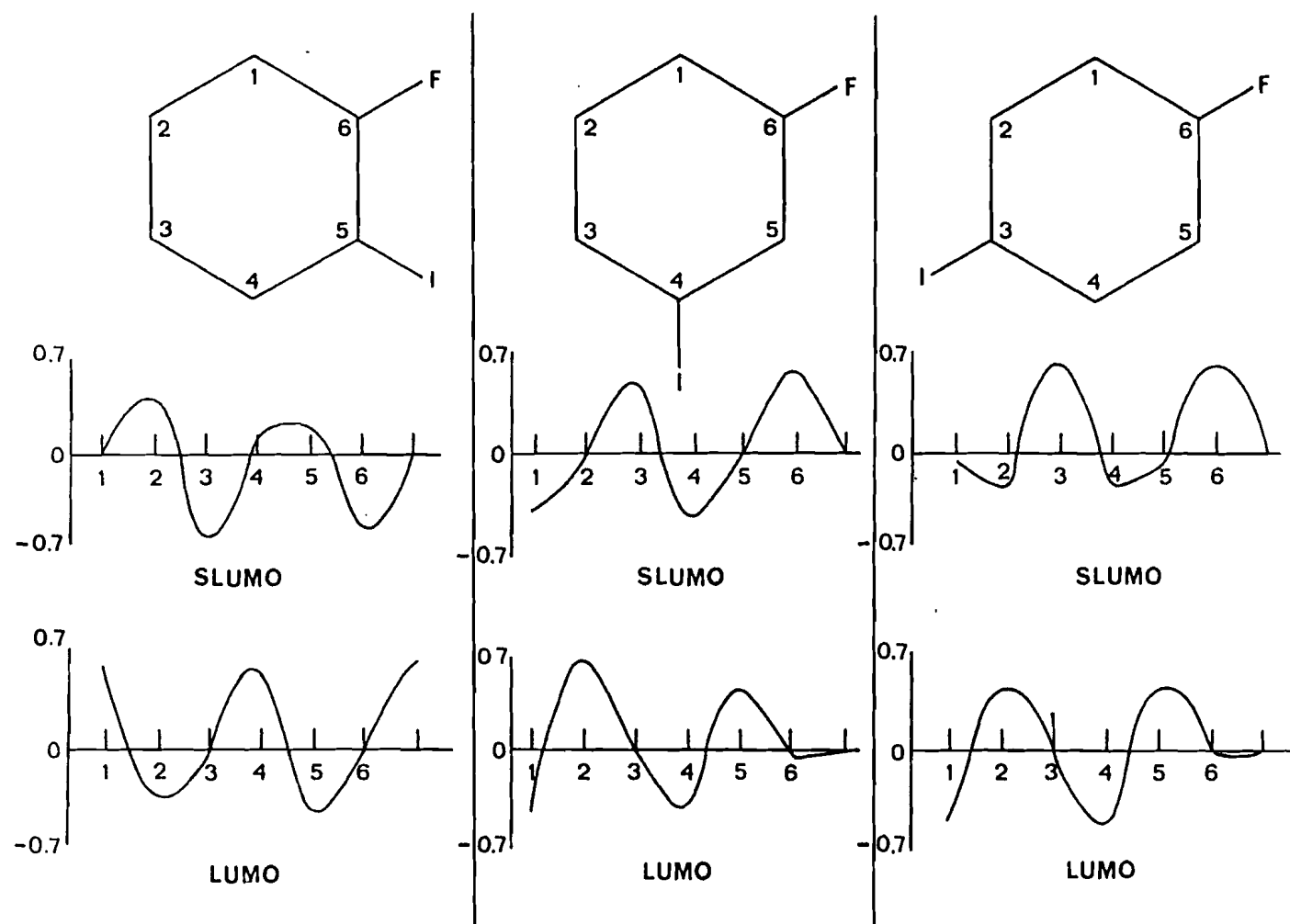


Fig. 5.12
Curvas de densidade de carga correspondentes ao LUMO e ao SLUMO de cada um dos três isômeros de flúor-iodo-benzeno.

pois a adição de um electrão extra à molécula não altera os valores próprios de energia dos orbitais. Tal facto, deve-se à negligência das repulsões entre os electrões, por parte deste método ¹⁶⁹.

Tanto o LUMO como o segundo LUMO dos benzenos substituídos são orbitais π^* fortemente antiligantes e localizados no anel benzénico. Consequentemente, a estrutura geométrica do anião e da molécula pai podem diferir consideravelmente, e a transição será acompanhada por excitação vibracional do anel. Moléculas com energia interna suficiente devem dissociar através da reacção (4), ou equivalente para o caso do RICI, isto é perdendo o átomo I, ou através da quebra do anel.

Para a primeira trajectória de dissociação é necessária uma energia de cerca de 2.6 eV uma vez que a energia de dissociação da ligação C_6H_5-I é dessa ordem de grandeza ¹⁴⁴. Valores para a energia de dissociação de $C_6H_4FI \rightarrow C_6H_4F + I$ não são conhecidos. Contudo, uma comparação com as moléculas análogas de bromo-benzeno e iodo-bromobenzeno mostra que a diferença na energia de dissociação é desprezável ¹⁴⁴. Também as diferentes modificações orto, meta e para têm sensivelmente a mesma energia de ligação com uma diferença máxima de 0.02 eV ¹⁴⁴. Visto que o LUMO e também o próximo orbital de energia superior estão localizados no anel, é de prever que não haverá muita diferença no valor da força da ligação C-I entre a molécula pai e o anião, e portanto uma estimativa de 2.6 eV é certamente adequada. Mais difícil é estimar a energia necessária para quebrar o anel. No benzeno, a energia da ligação C-C ascende a cerca de 3.0 eV. Esta energia foi estimada através da relação ¹⁴⁴:

$$D(A-B) = \Delta H_f(A) + \Delta H_f(B) - \Delta H_f(AB) \quad (5.2)$$

aplicando-a à fragmentação $C_6H_6 \rightarrow C_3H_3^\bullet + C_3H_3^\bullet$

ou seja,

$$2 D (H_3C_3 = C_3H_3) = 2 \Delta H_f(C_3H_3) - \Delta H_f(C_6H_6)$$

com $\Delta H_f(C_3H_3) = 3.47 \text{ eV}$ e $\Delta H_f(C_6H_6) = 0.85 \text{ eV}$. Estes valores foram extraídos da ref. 144.

Contudo, a energia de ligação C-C no anel do anião diminuirá, pois o electrão é capturado para um orbital fortemente antiligante. A partir das medidas experimentais estima-se que a energia de activação para a abertura do anel seja inferior aos 2.6 eV necessários para remover o átomo de iodo. A dissociação da ligação C-F não é provável, pois, envolve uma energia da ordem de 4.9 eV 144.

De acordo com um modelo a dois passos ¹⁷⁵ assume-se que no instante $t=0$, são formadas np_0 moléculas pai metaestáveis. Elas decaem com uma constante de tempo característica, τ_p , tanto ao perderem o átomo I, como por abertura do anel. Portanto,

$$\frac{dnp(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_p} np(t) \quad (5.3)$$

$$np = np_0 \exp (-t / \tau_p) \quad (5.4)$$

A variação do número de moléculas a partir das quais o anel é quebrado, $n_p(t)$, em função do tempo é dada pela equação

$$\frac{dn_r(t)}{dt} = \alpha \frac{n_{p0}}{\tau_p} \exp(-t / \tau_p) - \frac{1}{\tau_r} n_r(t) \quad (5.5)$$

onde α é a razão do número de moléculas que decaem em n_r sobre o número total das moléculas em decaimento. τ_r é a constante de tempo correspondente à fragmentação que ocorre através das reacções (1,2,3). A solução desta equação é

$$n_r(t) = -\alpha n_{p0} \frac{\tau_r}{\tau_p - \tau_r} \{ \exp(-t / \tau_r) - \exp(-t / \tau_p) \} \quad (5.6)$$

Portanto, a formação dos fragmentos das reacções (1,2,3) em função do tempo, $I_r(t) = n_r / \tau_r$, é dada pela expressão

$$I_r(t) = -\frac{\alpha n_{p0}}{\tau_p - \tau_r} \{ \exp(-t / \tau_r) - \exp(-t / \tau_p) \} \quad (5.7)$$

a qual apresenta um máximo para o tempo obtido através da relação

$$\frac{1}{\tau_r} \exp(-t_m / \tau_r) = \frac{1}{\tau_p} \exp(-t_m / \tau_p) \quad (5.8)$$

Consequentemente, os picos dos fragmentos resultantes das reacções 1,2,3, estão nos espectros de tempo de voo deslocados por um tempo igual a t_m segundos.

Experimentalmente determinou-se que este tempo t_m é da ordem de $0.25 \mu s$. Para se determinar τ_p e τ_r a partir destas medidas, é necessária uma determinação independente de cada um dos dois. Infelizmente, a resolução em tempo combinada com a estatística das medidas não permite essa determinação independente. Apenas se pode afirmar que um dos valores de τ deve ser inferior a t_m , e o outro superior. Além disso, ambos os valores de τ devem ser da mesma ordem de grandeza que t_m uma vez que os picos não se encontram espalhados.

Deve-se referir que de acordo com a expressão (3.52), o ião molecular progenitor se desloca por uma distância inferior a 0.1 mm durante um tempo de $0.25 \mu s$. Esta distância é pequena comparada com a altura da região de interacção entre os dois feixes cruzados.

Além disso, observa-se em vários espectros que os três fragmentos mais leves dão origem a picos adicionais de ambos os lados do pico central. Tal facto torna-se mais evidente para o anião mais leve C_2HF^- uma vez que, para este fragmento a resolução é superior. Trata-se de uma indicação de que a dissociação do anel quebrado em pequenos fragmentos se efectua através de uma barreira. A altura da barreira em relação ao limite dissociativo final é estimada em $0.25 \text{ eV} \pm 0.04 \text{ eV}$, para os três diferentes caminhos de dissociação.

Finalmente, deve-se referir que não se formam fragmentos contendo ambos os átomos de flúor (ou cloro no caso $RICl$) e iodo. Isto torna plausível que para as configurações orto e meta o anel se abra entre as posições correspondentes aos átomos de F e I.

Considerando agora as Figs. 5.2, 5.3 e 5.4 onde se representam as intensidades relativas dos picos em função da energia de colisão CM, deve-se notar que estes resultados são de natureza essencialmente qualitativa. Isto deve-se ao facto do factor de transmissão em função da massa não ser bem conhecido, em particular para fragmentos que sejam formados com libertação de energia cinética. Além disso, tanto a estatística como o ruído de fundo têm uma importância maior na determinação das áreas dos picos do que nas posições dos picos. Apesar disso, estas figuras dão uma informação importante acerca da estabilidade e fragmentação dos iões negativos formados nas colisões com potássio.

Em primeiro lugar, nota-se que as abundâncias relativas das diferentes massas variam muito mais rapidamente na zona das baixas energias do que na gama das altas energias. Isto é típico da formação de pares de iões em colisões átomo-molécula. Como tem sido extensivamente investigado por Hubers et al ¹⁵⁰, para colisões entre átomos alcalinos e moléculas halogéneas, a formação de pares de iões a baixas velocidades efectua-se adiabaticamente. Isto implica que em geral, o anião molecular seja formado com uma energia interna muito baixa. Pelo contrário, a altas velocidades, uma transição vertical de Franck-Condon conduz a uma elevada energia interna. Portanto, as curvas das Figs. 5.2, 5.3 e 5.4 são de certo modo análogas às bem conhecidas curvas de fragmentação obtidas por espectrometria de massa de foto-electrões. Contudo, a relação entre a escala de energia interna real e a escala de energia colisional não é conhecida.

A primeira característica a referir é que, embora os três isómeros apresentem curvas de fragmentação semelhantes, o isómero orto conduz ao ião pai mais estável. Isto não significa necessariamente que o vale de energia potencial seja o mais profundo de todos. Também é possível que para a configuração orto, as geometrias da molécula pai e do anião sejam substancialmente diferentes. Além disso, é muito claro que a razão de produção entre a emissão do átomo I e a quebra do anel para o isómero orto é muito menor que para as configurações meta e para. Não é muito provável que a ligação do átomo de iodo na posição orto seja mais forte que nas posições meta ou para. Conclui-se, portanto, que a ligação C₅-C₆ é enfraquecida devido aos substituintes halogéneos. Isto é corroborado pelo facto dos cálculos de orbitais moleculares revelarem de que em ambos os átomos de F e I, os orbitais σ de mais baixa energia serem localizados. Finalmente, nota-se que não se observam fragmentos contendo ambos os átomos de F e I, nem o fragmento correspondente a uma molécula simples carbono-halogéneo. Isto indica fortemente que no isómero orto o anel se abre entre C₅ e C₆, que são os átomos de carbono ligados aos halogéneos.

Comparando agora os fragmentos do anel das três configurações (C₂ + C₃ + C₄) nota-se a existência de um comportamento sequencial. A produção do isómero orto apresenta um mínimo a baixa energia de colisão, o meta mostra também um mínimo e a molécula para tem uma razão de produção para a soma dos três fragmentos que é praticamente uma constante ao longo de toda a gama de energia. Este mínimo é causado pela forte

abundância do fragmento C_3 à energia mais baixa. Aparentemente, após a abertura do anel a dissociação em duas partes simétricas possui a barreira de activação mais baixa. Contudo, é necessário algum rearranjo na forma de deslocamento de hidrogénio para se seguir esse caminho reaccional. Pelo contrário, a formação dos fragmentos C_2 e C_4 é um processo directo, envolvendo a formação de uma ligação tripla carbono-carbono para o pequeno fragmento C_2HF^- ou C_2HI e mais provável como reacção $SN-2$ conduzindo ao butano halogenado ou ao anião butano.

Um comportamento bem diferente ao descrito anteriormente, é encontrado nos isómeros de cloro-iodo-benzeno. Em particular, eles manifestam uma menor produção do anião progenitor face ao fragmento $C_6H_4F^-$, o que só pode ser compreendido com base no valor da energia de dissociação da ligação C_6H_5-Cl , a qual é da ordem de 3.2 eV ¹⁷⁶. Trata-se, portanto, de uma energia ligeiramente superior à energia necessária para quebrar o anel benzénico (como se viu anteriormente, esta energia é inferior a 2.6 eV), e daí que a produção do anião progenitor não seja preferencial em relação à fragmentação do anel.

O Nitrobenzeno

No nitrobenzeno sobressai a preponderante produção relativa do anião progenitor, sobretudo a elevadas energias de colisão, e o facto do pico de O^- ser um pico simples e não duplo, ao contrário do que acontecia nos espectros de tempo de voo do nitrometano, os quais foram abordados no capítulo anterior. Esta última evidência

pode ser explicada atendendo a que a isomerização em $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONO}^-$ envolve a quebra da ligação dupla no anel benzénico, sendo por conseguinte a barreira de isomerização superior à verificada no nitrometano. Além disso, a excitação do grupo nitro no nitrobenzeno é certamente muito inferior à observada no nitrometano, em virtude de agora a energia depositada por via da transição electrónica se poder redistribuir por toda a molécula. Este facto é também confirmado pela menor produção relativa de O^- a alta energia, no caso do nitrobenzeno, em comparação com a que se verifica no nitrometano.

A energia de dissociação da ligação C-N na molécula neutra de nitrobenzeno é de $3.08 \pm 0.05 \text{ eV}$ ¹⁷⁷, ou seja, superior ao valor necessário para quebrar o anel benzénico. Por outro lado, a electroafinidade adiabática do nitrobenzeno é positiva de $2.1 \pm 0.1 \text{ eV}$ ¹⁷³, portanto superior à do anel benzénico (a qual é próxima de -0.5 eV ¹⁴⁴ e da mesma ordem da electroafinidade adiabática do grupo nitro, cujo valor é de $2.4 \pm 0.1 \text{ eV}$ ¹⁵¹. Dos espectros de tempo de vôo é possível afirmar-se que o ião fragmento dominante é o NO_2^- , o qual juntamente com o anião progenitor formam cerca de 90% da produção iónica. Desta forma, considerando que a dissociação afecta apenas a ligação que envolve o grupo substituinte NO_2 , é possível estimar as energias de dissociação correspondentes às curvas de potencial $\phi\text{-NO}_2^-$ e $\phi^-\text{-NO}_2$:

$$D(\phi\text{-NO}_2^-) = D(\phi\text{-NO}_2) + \text{EA}_{\text{ad}}(\phi\text{NO}_2) - \text{EA}_{\text{ad}}(\text{NO}_2) = 2.8 \pm 0.1 \text{ eV}$$

$$D(\phi^-\text{-NO}_2) = D(\phi\text{-NO}_2) + \text{EA}_{\text{ad}}(\phi\text{NO}_2) - \text{EA}_{\text{ad}}(\phi) = 5.7 \pm 0.1 \text{ eV}$$

Estes valores para os fossos de potencial das duas curvas são bastante mais elevados do que os obtidos habitualmente em

moléculas estudadas por colisões com formação de pares de iões. Este facto, deve-se à elevada electroafinidade adiabática do nitrobenzeno, a qual está certamente relacionada com o facto da molécula possuir uma estrutura electrónica π aceitadora, a qual não está confinada apenas ao grupo nitro, mas que se encontra espalhada por toda a molécula.

Da posição dos máximos dos espectros de perdas de energia do nitrobenzeno, os quais ocorrem por volta dos 6.5 eV (vide Fig.5.7) é possível ter uma ideia da ordem de grandeza da electroafinidade vertical e da distância de cruzamento :

$$EA_v = I(K) - \Delta E_{m\acute{a}x} = 4.34 - 6.5 = -2.2 \text{ eV}$$

$$r_c = 14.42/[I(K)-EA_v] = 2.2 \text{ \AA}$$

Pode assim considerar-se, que atendendo aos erros inerentes às medidas experimentais, a distância de cruzamento se deve situar por volta de $2.8 \pm 0.6 \text{ \AA}$.

O facto de a largura a meia altura do espectro de perdas à energia c.m. de 60 eV ser cerca de duas vezes superior à correspondente FWHM no espectro de perdas do nitrometano (vide Figs.4.1 e 5.7) deixa transparecer a existência de mais do que um estado iónico na transição electrónica, ocorrendo a distâncias de cruzamento de tal modo próximas que não podem ser distinguidas por falta de resolução experimental.

5.4. - Conclusões

Dos espectros de tempo de voo dos flúor-iodo-benzenos conclui-se que a fragmentação do ião progenitor rico em energia interna segue dois caminhos reaccionais. Ou o átomo I é expelido, deixando o anel intacto, ou o anel se abre seguindo-se num segundo passo a sua fragmentação.

Os cálculos efectuados usando o método de Hückel estendido (EHMO) destinaram-se a fornecer a indicação de quais os orbitais em que o electrão é capturado. Há evidência de que o LUMO e o segundo LUMO para os três isómeros estão apenas separados por poucas décimas de electrão-volt (Fig.5.11). Ambos os orbitais são orbitais π^* do anel fortemente antiligantes.

De todos os benzenos substituídos estudados, é lícito concluir que a possibilidade de povoamento de um segundo LUMO π^* está intimamente relacionada com a existência de deslocalização electrónica. Só esta última permite explicar de facto, a forte estabilização a alta energia dos aniões progenitores naqueles sistemas, já que a presença de um radical alifático em vez do anel benzénico, constituiria um efeito de bloqueamento, idêntico ao verificado no nitrometano (vide cap. 4).

Pode também concluir-se que dos compostos aromáticos estudados neste capítulo, apenas os três isómeros de flúor-iodo-benzeno mostram um comportamento típico de dissociação estatística, pois os cloro-iodo-benzenos bem como o nitrobenzeno, pelo facto de possuírem energias carbono-substituente mais

elevadas, e substituintes com elevada electroafinidade tornam muito eficaz a estabilização do anião progenitor pelo mecanismo de ressonância.

As intensidades iónicas relativas obtidas com os benzenos substituídos deve, pois, depender não apenas da energia de colisão mas também das energias de dissociação e electroafinidades envolvidas e ainda do tipo de redistribuição de energia interna que ocorra no anião progenitor, após a transição electrónica.

6. Excitação Electrónica e Ionização Positiva em Colisões de Transferência de Electrão

6.1.- Introdução

Nas colisões entre dois átomos neutros, e para uma gama de energias de colisão adequada, podem tornar-se acessíveis os canais inelásticos de excitação electrónica, a ionização positiva e, em certos casos já discutidos no cap. 1 desta tese, a formação de pares de iões. Colisões com átomos de gases raros e com átomos alcalinos são, porventura, os sistemas mais bem estudados ^{178,179}. O uso do modelo de orbitais moleculares e o conceito de promoção electrónica ¹⁸⁰, têm contribuído para a compreensão dos processos de excitação induzida por colisão, sendo os dois átomos tratados como uma única molécula, cuja distância internuclear varia durante a colisão ¹⁸¹. Neste modelo, os electrões são descritos por orbitais moleculares, sendo a sua correlação efectuada num diagrama ligando os níveis de energia correspondentes à situação de átomos separados, com os níveis correspondentes à situação de "átomo unido". Um resultado deste modelo é a promoção electrónica: alguns níveis de energia dos átomos separados estão correlacionados com níveis de energia elevada no limite de átomo unido, possuindo um número quântico principal elevado. Estes orbitais promovidos, podem cruzar outros orbitais não promovidos, a distâncias mais pequenas e, nesses cruzamentos, podem ocorrer transições, conduzindo à excitação de um ou ambos os parceiros de colisão.

A ionização directa proveniente do acoplamento entre a curva de energia potencial do estado inicial e o contínuo de ionização, é normalmente de menor importância numa gama energética até 500 eV. De facto, visto o primeiro potencial de ionização dos átomos se situar entre 4 e 25 eV, a velocidade relativa a que se dá a colisão terá de ser muito superior à velocidade do electrão atómico, para que se dê a ejeção deste último e nesse caso, a ionização é bem descrita pela aproximação perturbacional de Born ⁶⁷.

Em colisões $\text{Na} + \text{Ne}$ abaixo de 1 KeV, o mecanismo de excitação dominante parece ocorrer por via de cruzamentos de curvas de potencial situados a curtas distâncias ¹⁸². Esses cruzamentos são induzidos por forte promoção de um orbital molecular e as transições podem originar não apenas excitação como também formação de pares de iões e auto-libertação do electrão. Para essas colisões foram medidos espectros de perdas de energia por análise da energia cinética do ião alcalino, a energias de colisão abaixo de 1 KeV, tendo sido revelada a existência de estruturas correspondentes à produção de Ne^+ e de Na^+ ¹⁸³, provenientes de cruzamentos da curva de potencial do estado inicial com as curvas $\text{Na}^- + \text{Ne}^+$ e a curva $\text{Na} + \text{Ne}^*$ que corresponde à promoção electrónica e que pode conduzir à auto-ionização.

A excitação e ionização em colisões de átomos com moléculas no estado fundamental estão ainda muito pouco exploradas mas devido à existência de graus de liberdade internos na molécula alvo é de prever que haja acesso a novos canais inelásticos para além dos que são estudados nos alvos atómicos. Assim, tendo em conta que os primeiros potenciais de ionização para a maioria das

moléculas se situa dentro da mesma gama de valores que os dos átomos, é de prever que para energias de colisão até 500 eV, a ionização directa, $A + BC \rightarrow A + BC^+ + e^-$, não seja o processo mais importante, sendo no entanto possível a ocorrência de ionização através de outros canais :

$A + BC \rightarrow A^+ + BC^-$	formação de pares de iões
$\rightarrow A^+ + B^- + C$	formação de pares de iões
$\rightarrow A^+ + B + C^-$	formação de pares de iões
$\rightarrow A^+ + BC + e^-$	auto-libertação electrónica
$\rightarrow A + B^+ + C^-$	dissociação polar directa
$\rightarrow AB^+ + C^-$	ionização reactiva
$\rightarrow A^+ + BC^+ + 2e^-$	ionização positiva indirecta
$\rightarrow A^+ + B^+ + C + 2e^-$	ionização positiva indirecta
$\rightarrow A^+ + B + C^+ + 2e^-$	ionização positiva indirecta

Os processos de dissociação polar directa e ionização reactiva assumem particular importância em colisões de átomos de gases raros com halogenetos de metais-de-transição, mas são pouco relevantes em colisões de alta energia entre átomos alcalinos com moléculas electronegativas ¹⁸⁴, pois neste caso, a endoergicidade do processo é menor, dado o baixo valor do primeiro potencial de ionização dos alcalinos.

Em moléculas que possuem electroafinidade vertical negativa (ex: CH_3I ¹⁷ os efeitos não-adiabáticos ocorrem a curtas distâncias de separação entre o projectil alcalino e o alvo molecular. Nesses casos, foi sugerida a existência de estados iónicos altamente excitados para explicar, por sua vez, a formação de estados moleculares neutros altamente excitados a energias de colisão acima

de 100 eV ¹⁸⁵. A formação desses estados neutros foi admitida por Fluendy et al para explicar as contribuições a pequenos ângulos observadas na dispersão inelástica neutra ¹⁸⁵. De facto, os estados neutros altamente excitados não podem intersectar o estado iónico fundamental, e então, os estados iónicos excitados podem funcionar como "ponte" de passagem para o efeito. Esta hipótese adequa-se à possibilidade da dispersão a pequenos ângulos, observada na dispersão inelástica neutra de $K + CH_3I$, poder ser consequência da existência de um estado intermediário atractivo. Além disso, medidas de secções eficazes diferenciais de formação de pares de iões em colisões $K + CH_3I$, a várias energias de colisão, confirmam a existência de novas contribuições mais intensas aparecendo a maiores ângulos de dispersão ¹⁶⁵. A origem destas contribuições não pode ser unilateralmente atribuída. Na realidade, pelo menos três explicações poderão ser aceitáveis: a existência, de estados iónicos excitados, a cada um dos quais corresponderá uma função de deflexão, e por conseguinte, um arco-íris iónico situado a ângulos tanto maiores quanto mais excitado for esse estado iónico (pois, os raios de cruzamento são tanto menores quanto mais negativa for a electroafinidade vertical) ¹⁸⁶; uma explicação também plausível mas ainda não suficientemente explorada, é a existência de efeitos anisotrópicos na repulsão em moléculas para as quais a distância de cruzamento entre os estados covalente e iónico fundamentais se situa na região repulsiva, podendo a molécula ser obrigada a rodar antes do cruzamento ser atingido ¹⁸⁷. Essa rotação altera a simetria configuracional na colisão para a maioria dos parâmetros de impacto, podendo o acoplamento radial ser proibido. Então, o

sistema permanecerá na curva covalente, até que seja atingido um cruzamento com um estado iónico excitado. No caso de existir essa reorientação forçada, deverá dar-se apenas produção de aniões fragmentos, uma vez que o cruzamento com o estado iónico excitado se dá numa zona muito repulsiva e acima do limiar dissociativo desse estado. Se essa reorientação forçada for completa, poderá nem sequer verificar-se auto-libertação electrónica. No entanto, para moléculas poliatómicas as restrições de simetria não são tão limitativas, e portanto, este efeito de reorientação forçada pode não contribuir para a produção de estados iónicos excitados; finalmente, a ionização positiva indirecta da molécula a energias elevadas pode também eventualmente ser a causa dessas contribuições, dado que a interacção repulsiva entre K^+ e $(CH_3I)^+$ origina a deflexão do ião alcalino para grandes ângulos.

As contribuições a grandes ângulos reduzidos observadas nas medidas de secções eficazes diferenciais de formação de pares de iões, podem ser simuladas com um modelo que atribui essas contribuições a diferentes arco-íris correspondentes aos diversos estados iónicos excitados ¹⁶⁵. Para que se verifique um razoável ajuste experimental desse modelo torna-se, no entanto, necessário introduzir um termo de interacção a três corpos com vista a reduzir a repulsão, a qual ao primeiro cruzamento daria origem apenas praticamente ao ião I^- , contrastando com a forte produção verificada de estados neutros ¹⁶⁵.

Para explicar a formação de iões moleculares negativos excitados, pode ad admitir-se a existência de dois electrões activos, um promovido a partir do orbital não ligante situado no átomo de

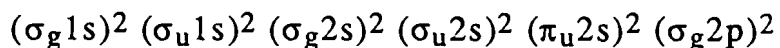
iodo, e outro doado pelo alcalino. Esses dois electrões podem ser acomodados em níveis de Rydberg moleculares, por exemplo, $K^+ + (CH_3I)^- [6s^2, 7s^2, \dots]$. Tais iões negativos duplamente excitados têm sido observados como ressonâncias em colisões $e^- + Xe$ (sendo o Xe o átomo isoelectrónico do CH_3I) em que há criação de lacunas nas camadas internas do átomo¹⁸⁸ e também em colisões $e^- + HCl$ ^{189,190} e $e^- + N_2$ ²⁰⁶.

A hipótese de formação dos iões negativos excitados deve ser mais provável para sistemas em que as distâncias de cruzamento ocorrem numa zona de forte influência das forças repulsivas. Medidas de secções eficazes diferenciais de formação de pares de iões a energias da ordem dos 200 eV mostram que as contribuições a grandes ângulos reduzidos são mais importantes para os iodeto de alquilo ($r_c \approx 3 \text{ \AA}$) do que para o ICl ($r_c \approx 6 \text{ \AA}$)¹⁹¹. Assim, para sistemas como o ICl, apenas uma pequena percentagem de trajectórias se comporta diabaticamente na aproximação. No entanto, para o CCl_4 , sistema cuja distância de cruzamento é da mesma ordem de grandeza da verificada com os iodeto de alquilo, as contribuições a grandes ângulos na secção eficaz diferencial, não adquirem tanta importância como naqueles sistemas¹⁹¹.

Alguns estados iónicos excitados $M^+ + (XY)^*$ podem estar embebidos num continuum $M^+ + XY^+ + 2e^-$, e portanto, torna-se possível ocorrer a auto-ionização, o que originará a formação de iões moleculares positivos. Estes canais de ionização positiva, apesar de previsíveis teoricamente, não têm sido suficientemente explorados do ponto de vista experimental em colisões de transferência de electrão. Colisões entre átomos alcalinos e moléculas de O_2

efectuadas a energias inferiores a 40 eV, não revelaram qualquer produção de O^+ ou O_2^+ ¹⁹². Em contrapartida, colisões $C + O_2$ efectuadas na mesma gama de energias revelaram a presença dos canais iónicos $C^+ + O_2^-$ e $C^- + O_2^+$ ¹⁹², o que deve ser consequência da semelhança nas endoergicidades de ambos os canais. Medidas mais recentes de secções eficazes totais de formação de iões positivos em colisões de $K + CH_3I$ e $K + CF_3I$, efectuadas a energias c.m. entre 200 e 800 eV, revelam a produção dominante de fragmentos iónicos positivos e apenas uma pequena porção de ião progenitor positivo ^{71,193}. Na hipótese de auto-ionização com excitação electrónica prévia, aquele resultado experimental pode ser explicado admitindo que essa excitação tem lugar predominantemente para estados electrónicos excitados dissociativos do ião progenitor positivo ^{71,193}. Esta situação é distinta da que ocorre na fotoionização e impacto electrónico usando as mesmas moléculas de CH_3I e CF_3I ^{194,195} e em que se verifica forte produção do ião progenitor positivo.

A formação de aniões N_2^- electronicamente excitados foi observada experimentalmente em "ressonâncias de forma" situadas a 2.3 eV e também em ressonâncias situadas entre 7 e 11 eV correspondentes a estados duplamente excitados, em que há criação de lacunas nas camadas internas ¹⁹⁰. Esses estados correspondem a séries de Rydberg, cujo limite corresponde ao limiar de ionização da molécula. A configuração electrónica do estado fundamental do N_2 é:



Portanto, o LUMO será o orbital $(\pi_g 2p)$ e o electrão capturado ocupará temporariamente esse orbital, o qual por ser antiligante,

está localizado a grande distância. Então, a interacção do electrão adicional com a molécula é do tipo $h^2/2\mu r^2$ devido à força centrífuga. Isso origina a formação da "ressonância de forma". Por outro lado, as ressonâncias associadas a duplos estados excitados devem possuir duas lacunas nas camadas preenchidas do N_2 e ter três electrões nos orbitais vazios ($\pi_g 2p$) e ($\sigma_u 2p$). A formação destes estados excitados em colisões $K + N_2$ deve ser facilitada, devido ao efeito de reorientação na aproximação motivado pelo facto do primeiro cruzamento ao ocorrer numa região repulsiva influenciar a probabilidade de transição electrónica ¹⁸⁷.

A elevada secção eficaz de extinção radiativa observada em colisões de átomos alcalinos excitados pode ser explicada assumindo a existência de um estado iónico intermediário, $K^+ + N_2^-$ ¹⁰⁶. Também em experiências de dispersão inelástica neutra, a obtenção de excitação do átomo de potássio projectil acompanhada de excitação vibracional da molécula alvo de N_2 , pode ser compreendida pressupondo a formação do intermediário iónico $K^+ + N_2^-$ ¹⁹⁶. A curva de Morse do ião N_2^- que melhor se ajustou aos resultados experimentais foi aquela que corresponde aos seguintes parâmetros ¹⁹⁶:

$$D = 8.5 \text{ eV} , \quad \beta = 2.2 \text{ \AA}^{-1} , \quad R_e = 1.195 \text{ \AA}$$

Nestas últimas experiências detectou-se uma perda de energia da ordem dos 14 eV, atribuída a um estado excitado do N_2 , o qual pode eventualmente estar associado a um estado excitado do ião N_2^- ¹⁹⁷.

6.2. - Resultados Experimentais

Neste capítulo apresentam-se espectros de perda de energia dos iões K^+ formados em colisões de potássio com moléculas de CH_3I , CF_3I , CCl_4 e N_2 , bem como secções eficazes diferenciais com selecção da perda de energia para os referidos sistemas, a energias de colisão c.m. entre 30 e 700 eV.

São também apresentadas secções eficazes totais de produção de iões negativos e positivos provenientes das moléculas de CH_3I , CF_3I , CCl_4 e Br_2 , em colisões com átomos de potássio, a energias de laboratório que em certos casos de produção de iões positivos se estenderam até 1 KeV.

Os espectros de perda de energia obtidos foram ajustados de forma a que o limiar das perdas corresponda ao limiar de formação do ião progenitor negativo, o qual é calculado pela diferença entre o primeiro potencial de ionização do átomo de potássio ($=4.34$ eV) e a electroafinidade adiabática da molécula. Esta última é conhecida a partir de medidas de limiares de formação de pares de iões:

$$EA_{ad}(CH_3I) = 0.2 \pm 0.1 \text{ eV}^{17}$$

$$EA_{ad}(CF_3I) = 1.6 \pm 0.2 \text{ eV}^{142}$$

$$EA_{ad}(CCl_4) = 2.0 \pm 0.2 \text{ eV}^{147}$$

Da análise dos espectros de perdas em colisões $K + CH_3I$ obtidos na direcção principal (Fig.6.1) e tendo em conta que a variação da FWHM dos perfis energéticos do feixe primário é do tipo $1.1 \times 10^{-2} E_{lab}$, constata-se que a FWHM dos perfis de perdas dos iões K^+ formados após a colisão é aproximadamente constante e da ordem de 0.7 eV, acima de $E_{CM}=40$ eV. Por outro lado, a

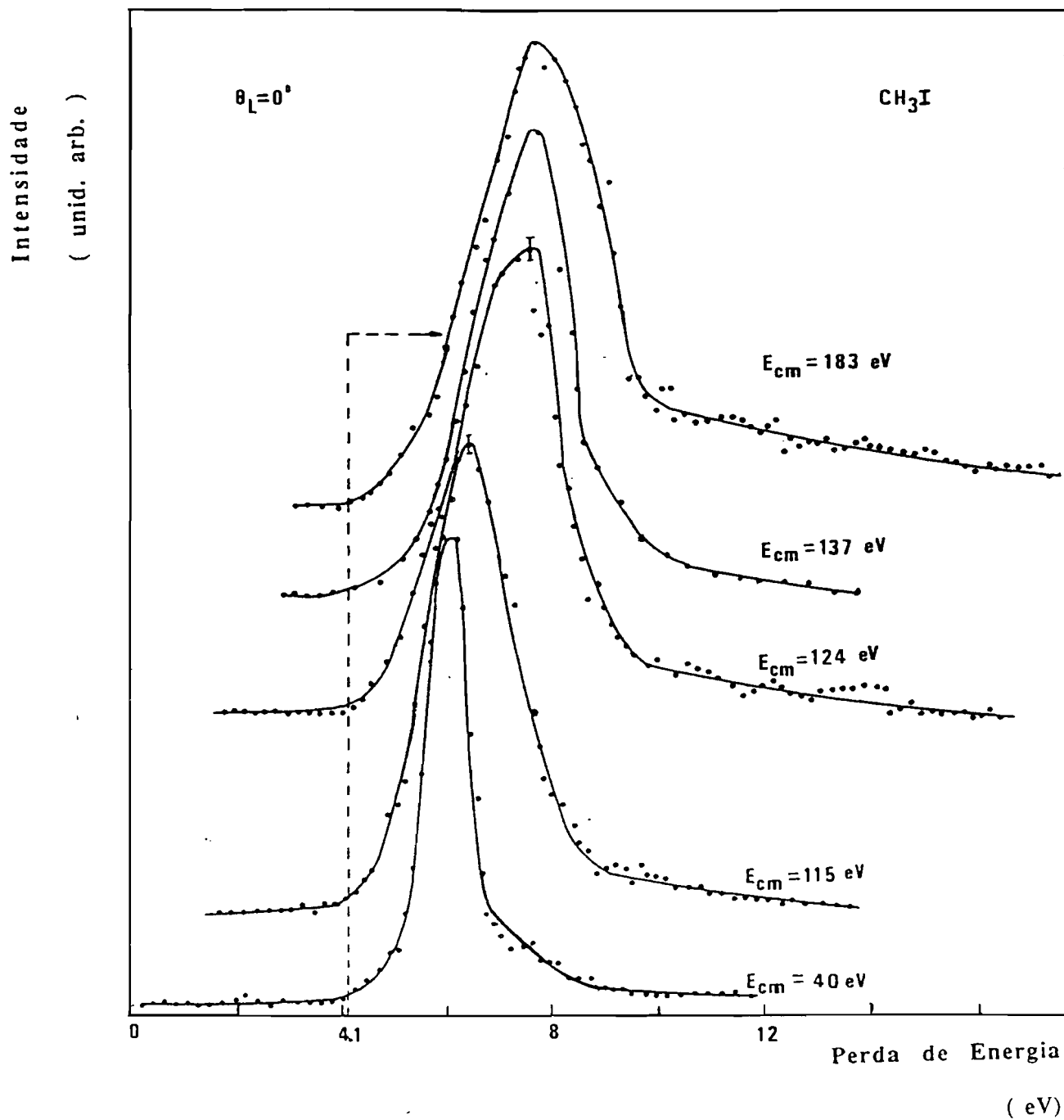


Fig 6.1
Espectros de perdas de energia obtidos na direcção principal para a colisão $\text{K} + \text{CH}_3\text{I}$

electroafinidade vertical correspondente ao máximo dos perfis de perdas é negativa e aumenta em módulo de 2.7 para 3.8 eV, para energias de colisão c.m. acima de cerca de 115 eV. Além disso, as contribuições a grandes perdas de energia apresentam uma cauda, a qual se torna mais pronunciada à medida que aumenta a energia de colisão.

A FWHM dos perfis de perdas de energia obtidos na direcção principal em colisões K + CF₃I, acima de E_{CM}=61 eV (Fig.6.2) é também constante, tal como no caso do CH₃I, e da ordem de 0.5 eV. A electroafinidade vertical correspondente ao máximo do perfil de perdas é também negativa e sofre dois acréscimos em módulo: um de 0.1 para 0.7 eV, acima de E_{CM}=30 eV e outro, de 0.7 eV para 1.7 eV, acima de E_{CM}=125 eV. A cauda existente a grandes perdas de energia é também para o CF₃I mais pronunciada com o aumento da energia de colisão.

Analisando os perfis de perdas de energia dos iões K⁺ resultantes da colisão K + CCl₄ na direcção principal (Fig.6.3) verificou-se que a FWHM dos perfis é constante e da ordem de 1.4 eV até E_{CM}=120 eV mas diminui drasticamente para 0.1 eV por volta de E_{CM}=280 eV. Por outro lado, a electroafinidade vertical correspondente ao máximo dos perfis de perdas é negativa e sofre uma variação em módulo de 1.0 para 1.9 eV, também à energia E_{CM}=280 eV. O perfil de perdas medido a E_{CM}=31 eV pode ser comparado com o obtido por Lacmann et al à mesma energia ⁶², o qual apresenta idênticos valores de FWHM e da electroafinidade vertical correspondente ao máximo de perda de energia. Tal como nos casos anteriores, a cauda que se estende para elevados valores

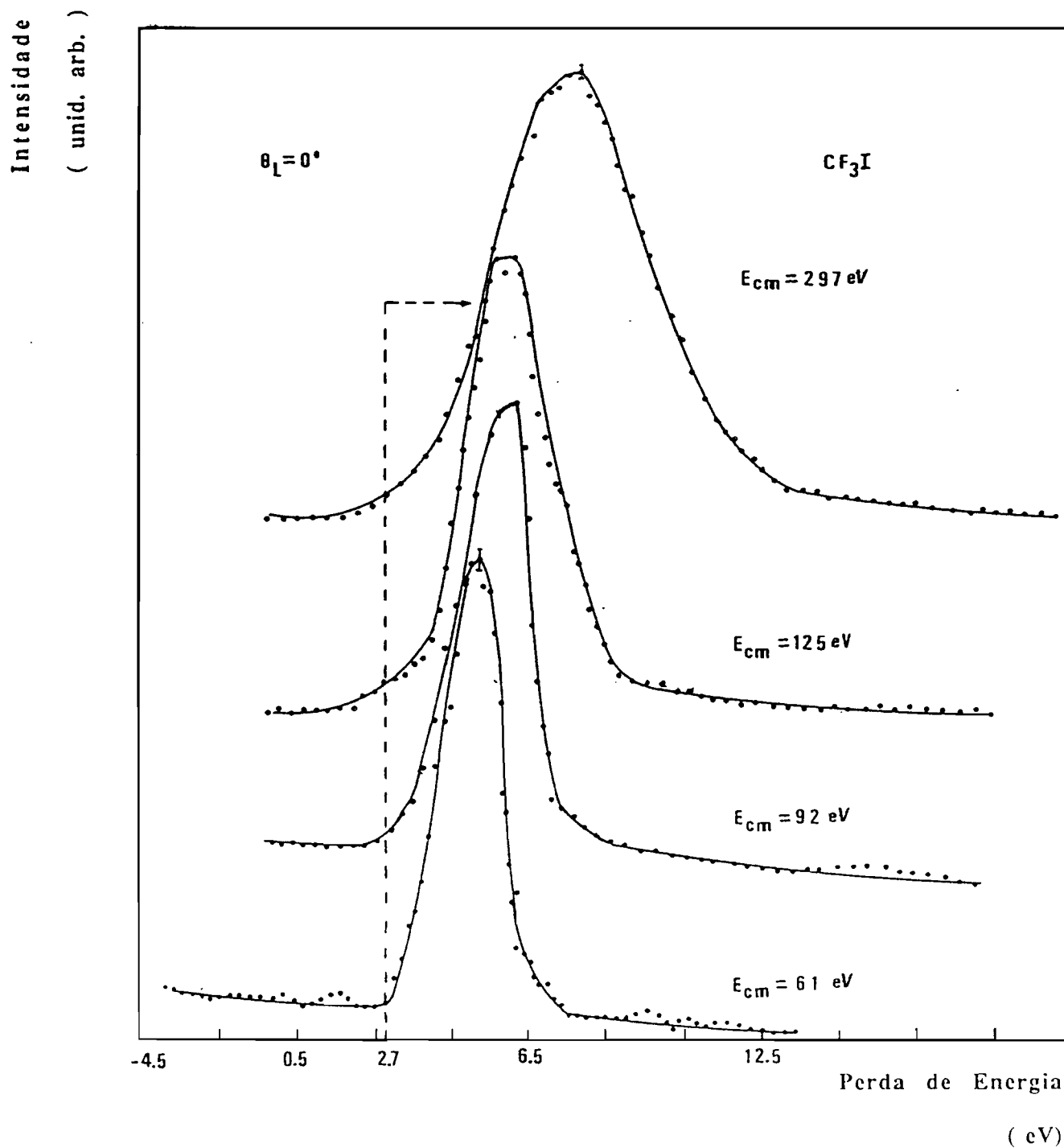


Fig 6.2
Espectros de perdas de energia obtidos na direcção principal para a
colisão $\text{K} + \text{CF}_3\text{I}$

da perda de energia, torna-se mais acentuada com o aumento da energia de colisão.

No respeitante aos perfis de perdas obtidos a $E_{CM} > 63$ eV na direcção principal em colisões $K + N_2$ (Fig.6.4), a sua FWHM é da ordem de 0.8 eV a $E_{CM}=131$ eV e acima deste valor de energia de colisão, ela ronda os 1.5 eV. A electroafinidade vertical correspondente ao máximo do perfil de perdas é negativa e cresce em módulo à medida que aumenta a energia de colisão, sendo igual a -5.2 eV para $E_{CM}=63$ eV e igual a -9.0 eV para $E_{CM}=254$ eV. Mais uma vez, a cauda existente na zona das grandes perdas é sobretudo realçada com o aumento da energia de colisão.

Foram medidas distribuições angulares dos iões K^+ produzidos na colisão $K + CH_3I$, a várias energias de colisão, sendo apresentados nas Figs.6.5 a-c algumas delas, para as energias de colisão c.m. de 124, 144 e 183 eV. Elas foram obtidas a cada energia de colisão para dois valores fixos da perda de energia: um correspondente ao máximo do perfil de perdas ($\Delta E = 8$ eV) e outro cerca de 2 eV acima. Para energias de colisão abaixo dos 50 eV, um arco-íris iónico localizado a um ângulo reduzido da ordem de 150 eV. grau é o único pico observado, mas acima de 100 eV, é detectada uma significativa diferença entre ambos os perfis angulares tomados à mesma energia de colisão. De facto, para os valores mais elevados da perda de energia, as contribuições a maiores valores de $\tau (=E_{CM}\theta)$ são também importantes e acima de 140 eV, algumas delas tornam-se distintas (Figs.6.5 b-c).

Foram também obtidos perfis angulares em colisões $K + CF_3I$, sendo apresentadas nas Figs.6.6 a-c alguns deles. Verifica-se que

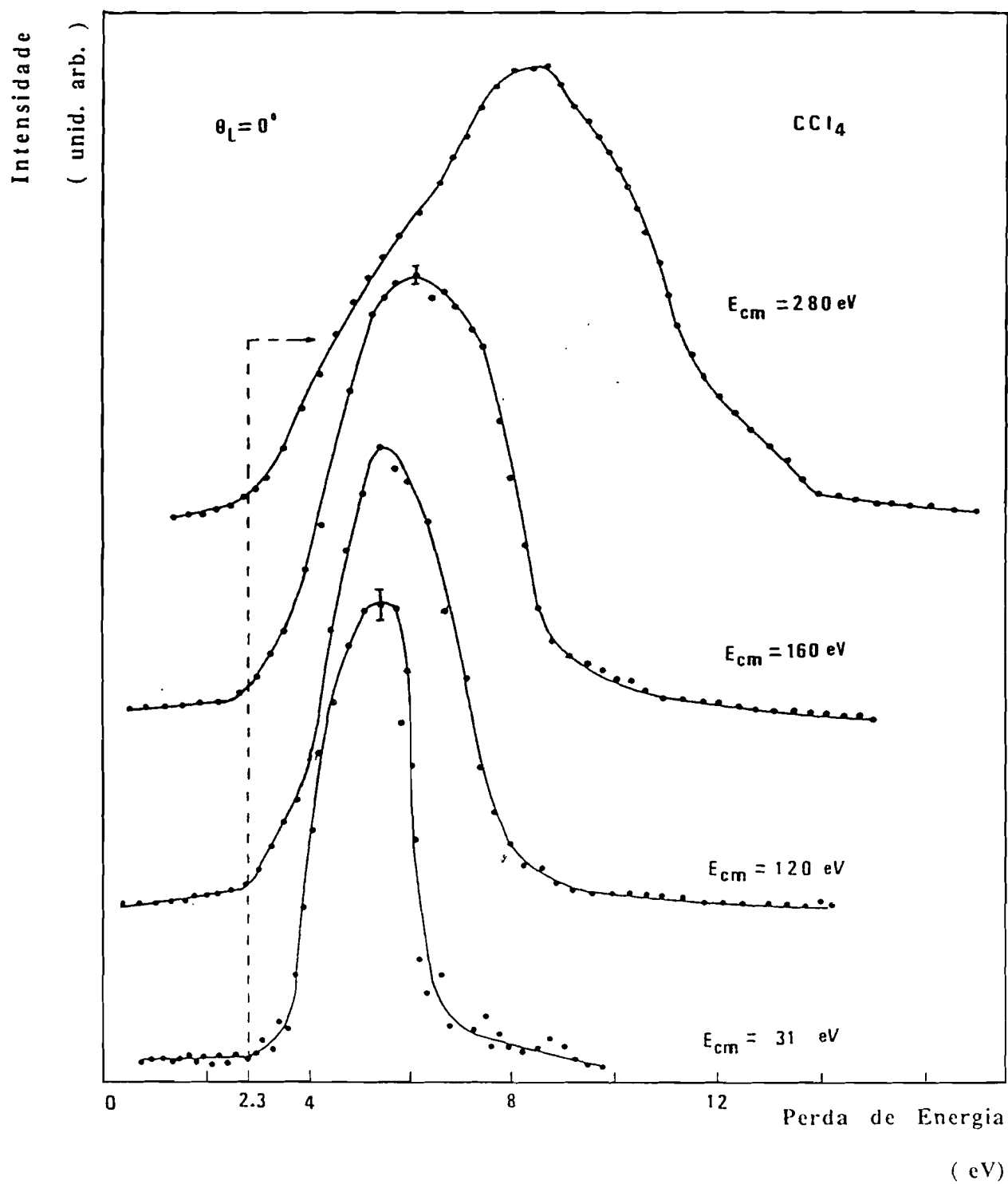


Fig 6.3
Espectros de perdas de energia obtidos na direcção principal para a colisão K + CCl₄.

para $E_{CM}=30$ eV apenas existe um pico por volta dos 100 eV.grau. No entanto, à medida que aumenta a energia de colisão, esse pico diminui de importância e torna-se, então, dominante uma outra contribuição, situada por volta dos 250 eV. grau. Apenas a energias de colisão superiores a 187 eV é que existe uma significativa diferença entre os perfis angulares obtidos a uma mesma energia de colisão mas correspondendo a diferentes valores da perda de energia. Nesse caso, e a perdas de energia iguais e superiores ao valor correspondente ao máximo no perfil de perdas, evidenciam-se novas contribuições a maiores ângulos reduzidos (750 e 1000 eV.grau), as quais mascaram quase completamente a contribuição a 250 eV.grau (Fig.6.6 a-b).

No caso das colisões $K + CCl_4$, foram também obtidas distribuições angulares a várias energias de colisão. Na Fig.6.7 são apresentadas duas delas à energia $E_{CM}=480$ eV, para uma perda de energia correspondente ao máximo do perfil de perdas ($\Delta E=5$ eV) e para uma perda cerca de 4 eV superior. No primeiro caso, apenas é visível uma contribuição a 500 eV.grau, enquanto que no segundo caso surge além daquela, outra contribuição situada por volta dos 2000 eV.grau. Saliente-se que para energias de colisão c.m. inferiores a 50 eV apenas é visível nos perfis angulares uma única contribuição situada por volta dos 100 eV.grau (o que está de acordo com medidas efectuadas por Lacmann et al nessa gama de energias ⁶²).

Em colisões $K + N_2$ foram medidos vários perfis angulares à energia de colisão $E_{CM}=210$ eV mas correspondendo a quatro valores diferentes de perda de energia (Fig.6.8). Esses valores

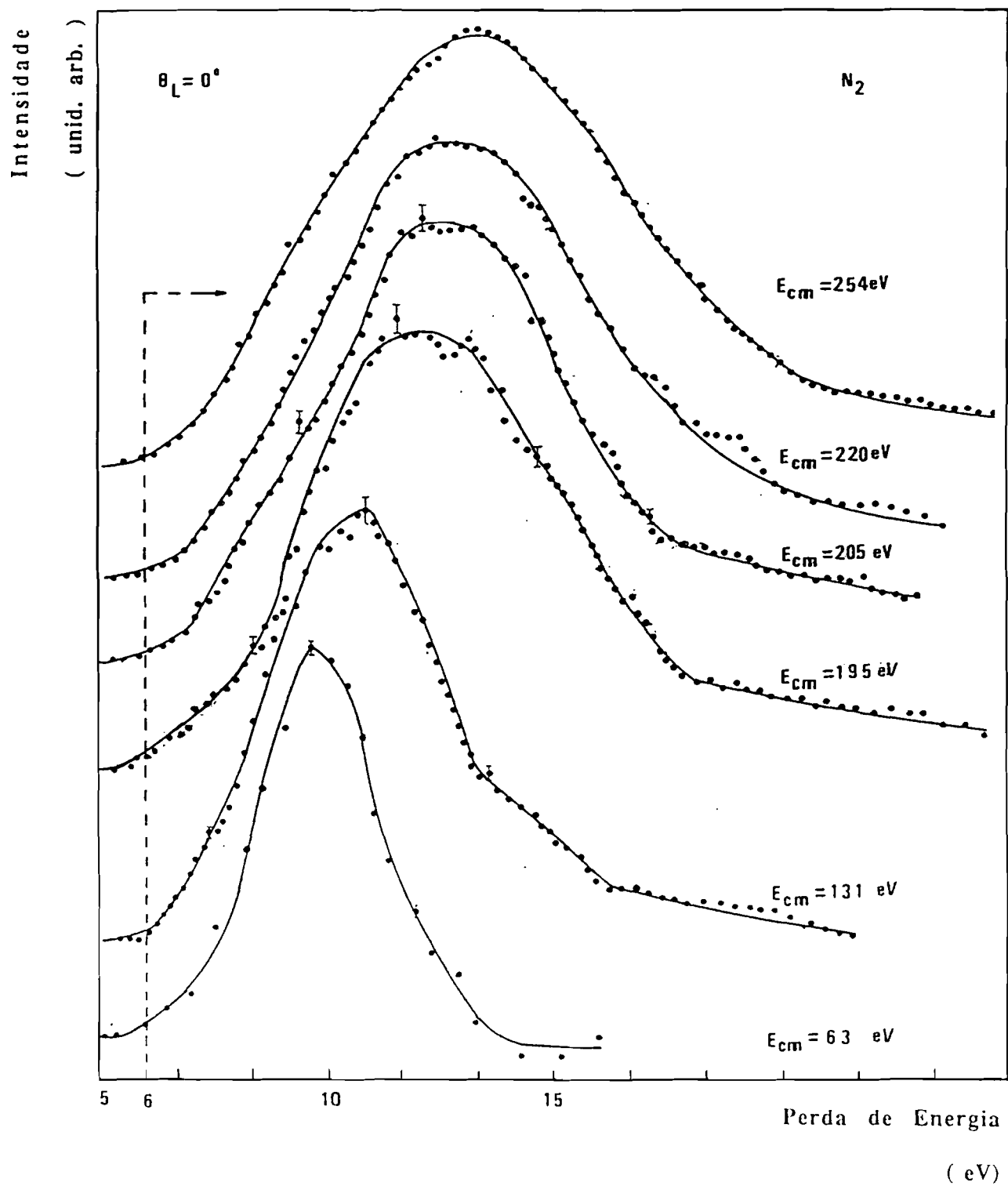


Fig 6.4
Espectros de perdas de energia obtidos na direcção principal para a colisão $K + N_2$.

correspondem, respectivamente, ao máximo do perfil de perdas ($\Delta E=12.5$ eV), $\Delta E=16.5$ eV, $\Delta E=20.5$ eV e $\Delta E=22.5$ eV. Verifica-se nos quatro casos que existe uma contribuição dominante e que ela se desloca para valores mais elevados dos ângulos reduzidos à medida que a perda de energia aumenta.

Foram também obtidos espectros de perda de energia fora da direcção principal em colisões K + (CF₃I, CCl₄, N₂). Assim, na Fig. 6.9 são apresentados dois perfis de perdas de energia, obtidos à energia $E_{CM}=425$ eV em K + CF₃I, respectivamente para $\theta=0^\circ$ e $\theta=5^\circ$. Na Fig. 6.10 estão representados também dois perfis de perdas de energia obtidos a $E_{CM}=480$ eV em K + CCl₄, para $\theta=0^\circ$ e $\theta=4.5^\circ$. Finalmente, na Fig. 6.11 são apresentados três perfis de perdas de energia obtidos em K + N₂ à energia $E_{CM}=210$ eV, para $\theta=0^\circ$, $\theta=4^\circ$ e $\theta=6^\circ$. Constata-se, então, que para o CF₃I, a electroafinidade vertical correspondente ao máximo varia entre -2.7 eV (para $\theta=0^\circ$) e -4.4 eV (para $\theta=5^\circ$). Contudo, no CCl₄ tal variação não se verifica na região angular medida. Por outro lado, para o N₂, a electroafinidade vertical correspondente ao máximo é de -8.4 eV entre a direcção principal e 2.5° , mas para $\theta=6^\circ$ surge um novo máximo ao qual corresponde uma electroafinidade vertical cerca de 2 eV superior. Refira-se que uma situação semelhante a esta ocorre no caso de colisões K + CH₃I a energias de poucas centenas de eV e para ângulos de dispersão superiores a 30° [186].

Foram também medidos vários espectros de tempo de voo para as espécies negativas e positivas resultantes da colisão de potássio com CH₃I, CF₃I, CCl₄, CH₃NO₂, N₂ e Br₂, numa gama de energias de laboratório que se estendeu em certos casos até 1 KeV.

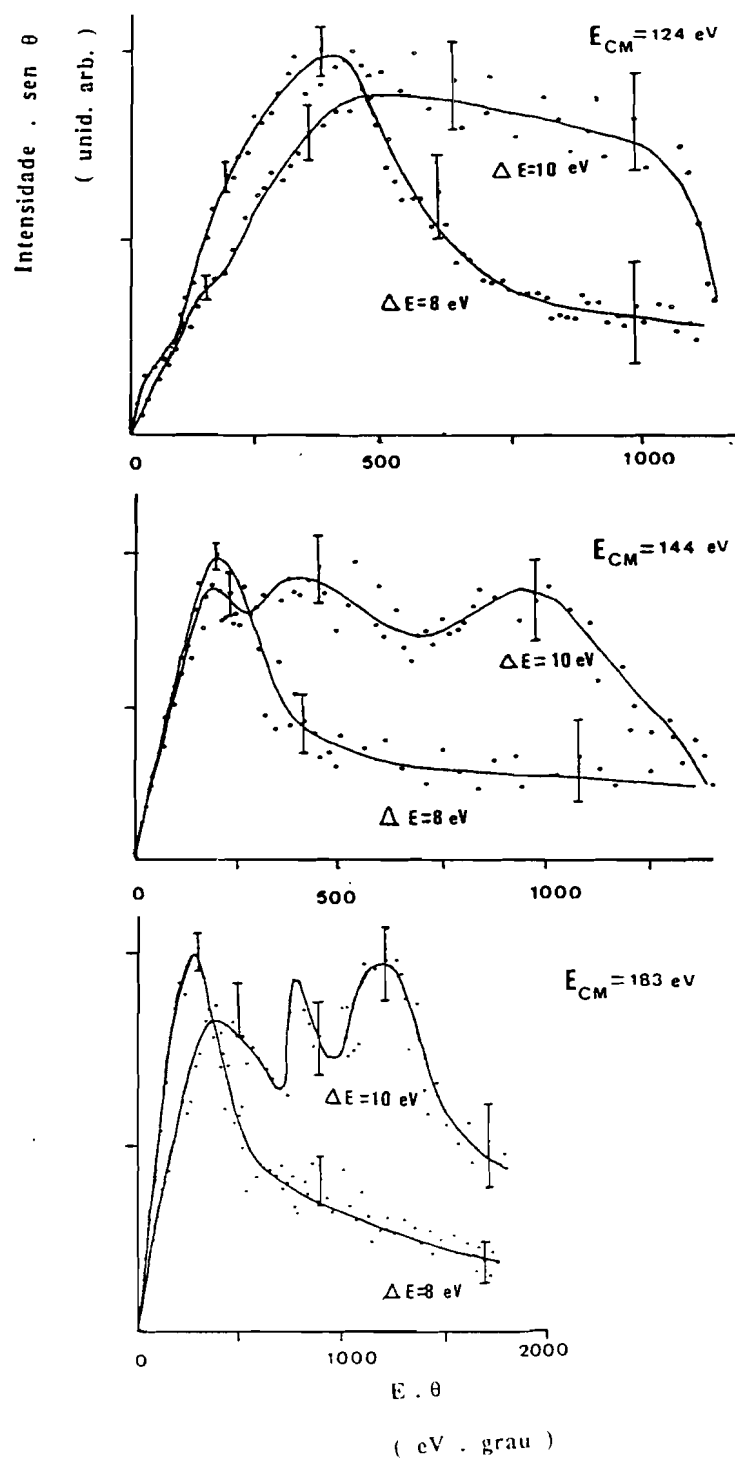


Fig 6.5
Distribuições angulares dos iões K^+ obtidos a várias energias e a diferentes valores da perda de energia na colisão $K + CH_3I$.

Os iões negativos detectados após a colisão $K + CH_3I$ foram apenas I^- em toda a gama de energias. No entanto, na colisão $K + CF_3I$, apesar desses iões serem dominantes, ⁵existente também uma menor quantidade de iões F^- formados, e a muito baixas energias também se forma o ião CF_3I^- (Fig.6.12 ~~a,c~~). Os resultados de medidas de tempo de voo de iões negativos formados na colisão $K + CH_3NO_2$ foram já anteriormente apresentados no cap. 4 desta tese. Por seu turno, para colisões com CCl_4 apenas é detectado o ião Cl^- , excepto a energias de laboratório inferiores a 10 eV em que o ião CCl_3^- é também medido (Fig.6.13) confirmando assim, as medidas de Dispert et al ¹⁴⁷. Em colisões com Br_2 foram detectados por Hubers et al ¹⁵⁰ os iões Br^- e Br_2^- enquanto que em colisões com N_2 não se detectou qualquer ião negativo.

No respeitante a iões positivos provenientes do alvo molecular, a fragmentação iónica é mais abundante do que no caso da ionização negativa. Assim, observou-se a presença dos iões I^+ , CF_3^+ , CF^+ , CF_2I^+ e CF_3I^+ , no caso de colisões com CF_3I . A existência do ião CF_2^+ , apesar de medida por Fluendy et al ⁷¹, não pôde ser confirmada dada a sua proximidade da massa correspondente ao pico do K^+ , o qual mascara a sua existência. Para o CH_3I foram observados os picos correspondentes ao I^+ , CH_n^+ e CH_nI^+ . Estes iões poliatómicos não puderam ser distinguidos em n dada a insuficiente resolução do espectrómetro de tempo de voo. No caso do CCl_4 foram identificados os iões CCl_3^+ , CCl_2^+ , CCl^+ e C^+ (Fig.6.14 e 6.15). A possível existência do ião Cl^+ não pôde ser esclarecida dada a proximidade da massa correspondente ao pico do K^+ . Não foi detectada a presença de iões CCl_4^+ . No caso de colisões com CH_3NO_2 as espécies positivas

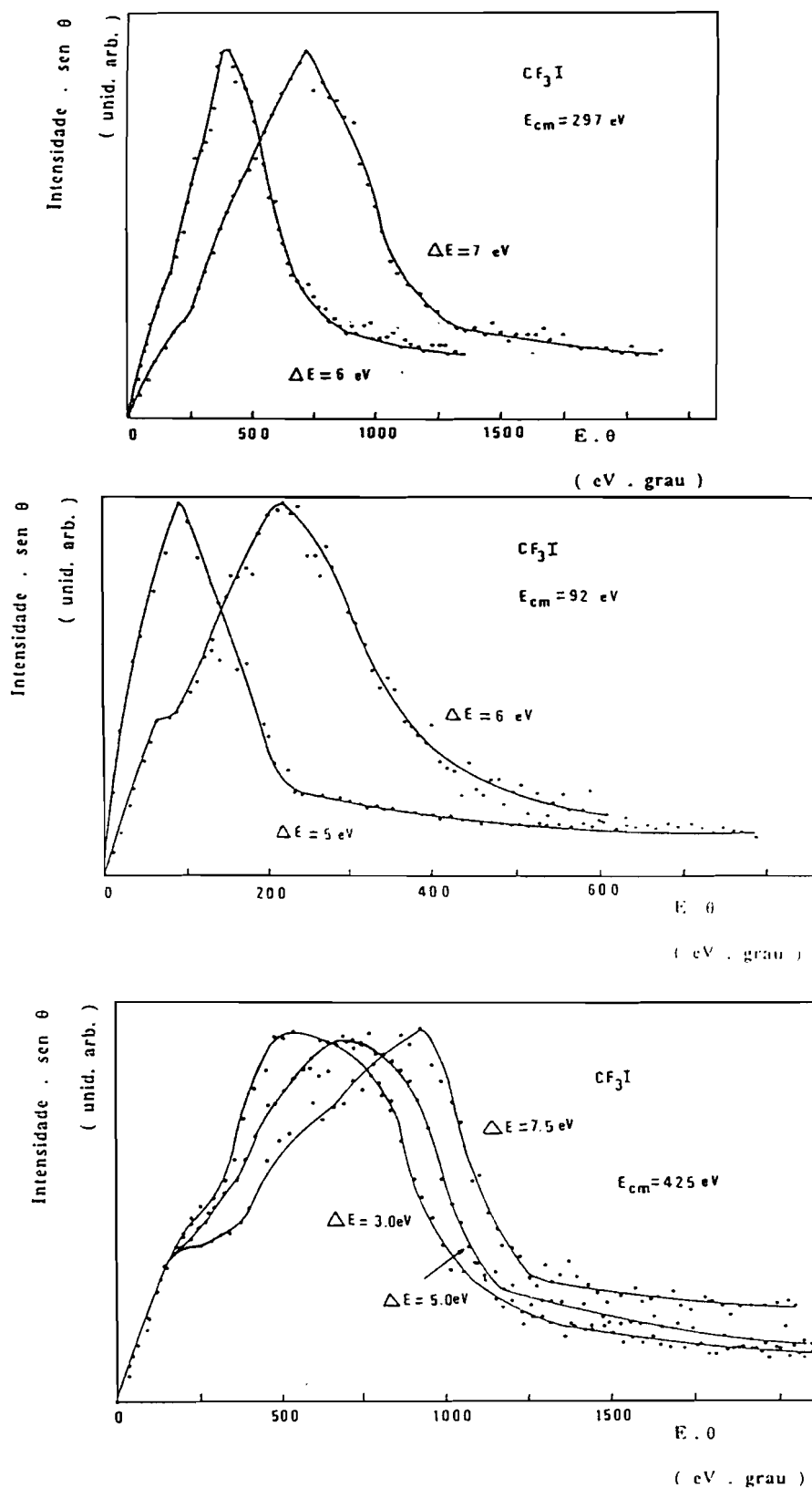


Fig 6.6
Distribuições angulares dos iões K^+ obtidos a várias energias e a diferentes valores da perda de energia na colisão $K + CF_3I$.

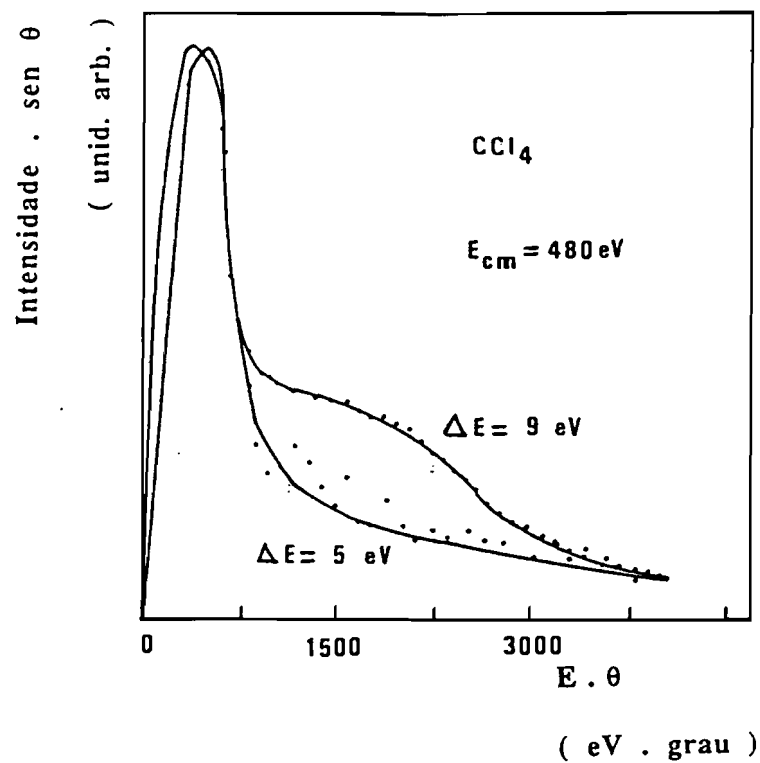


Fig 6.7

Distribuições angulares dos iões K^+ obtidos à energia c.m. de 480 eV e a dois valores da perda de energia, na colisão $K + CCl_4$.

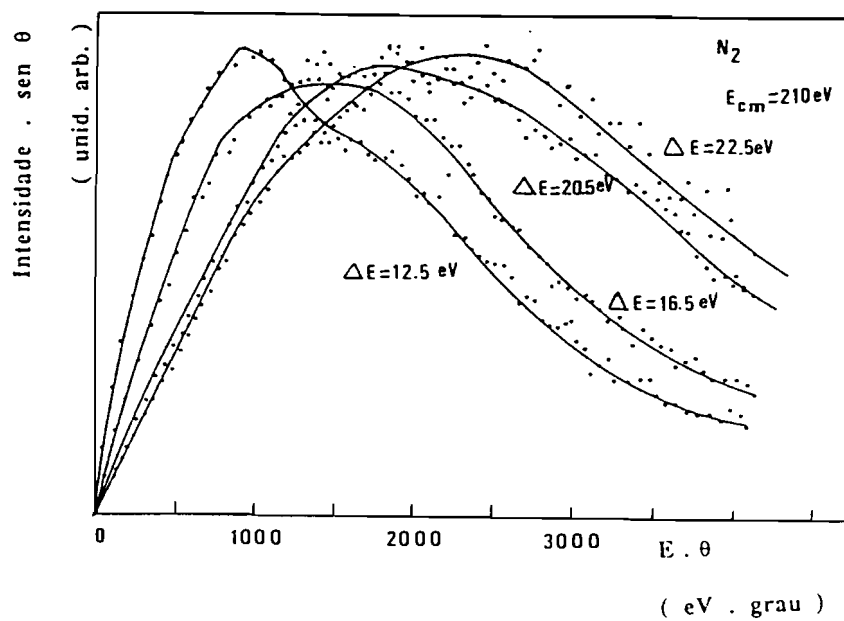


Fig 6.8

Perfis angulares dos iões K^+ obtidos à energia c.m. de 210 eV e a dois valores da perda de energia, na colisão $K + N_2$.

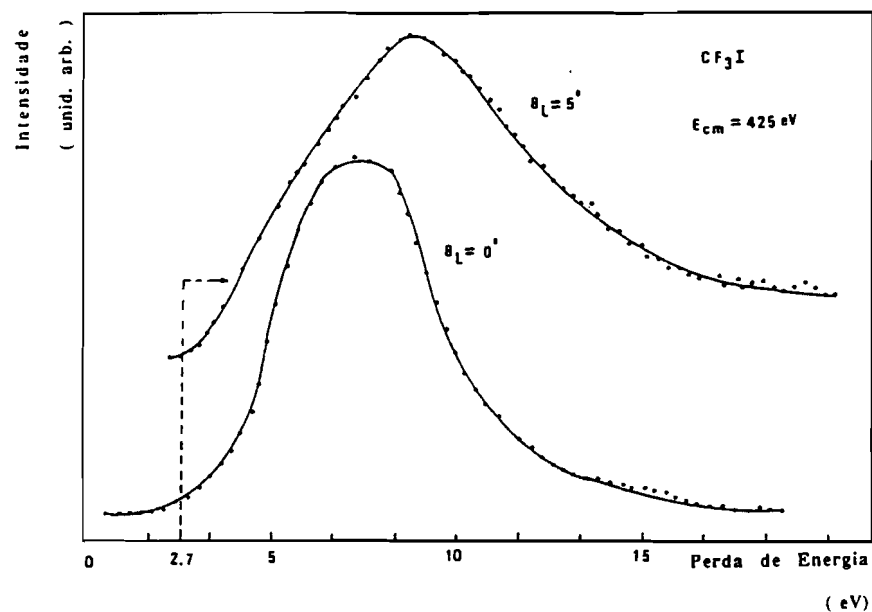


Fig 6.9
Espectros de perdas de energia obtidos na direcção principal e fora dela para a colisão $\text{K} + \text{CF}_3\text{I}$, à energia c.m. de 425 eV.

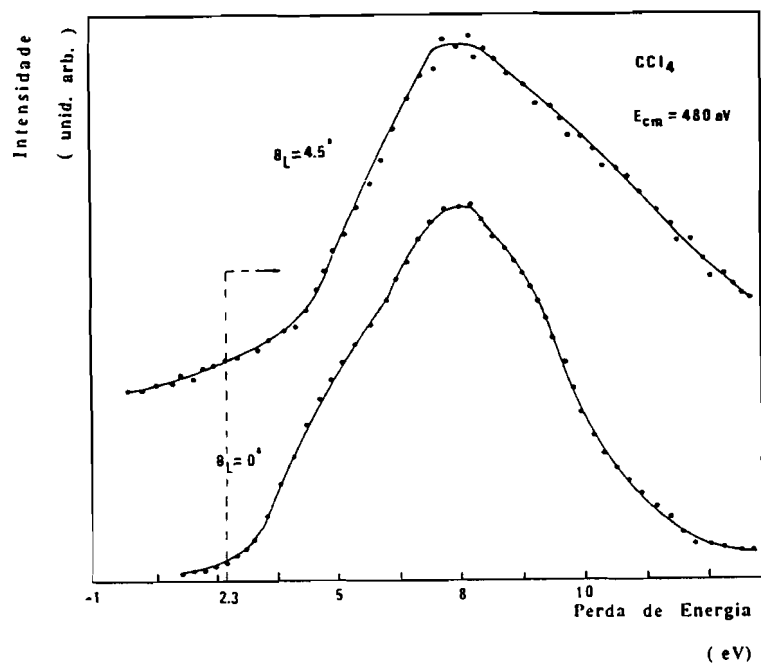


Fig 6.10
Espectros de perdas de energia obtidos na direcção principal e fora dela para a colisão $\text{K} + \text{CCl}_4$, à energia c.m. de 480 eV.

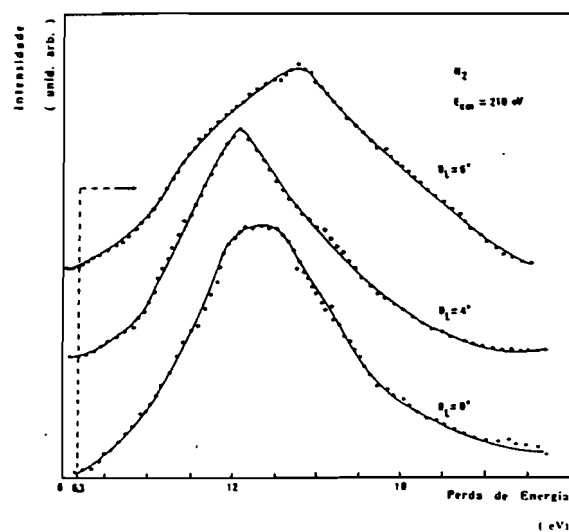


Fig 6.11

Espectros de perdas de energia obtidos na direcção principal e fora dela para a colisão $K + N_2$, à energia c.m. de 210 eV.

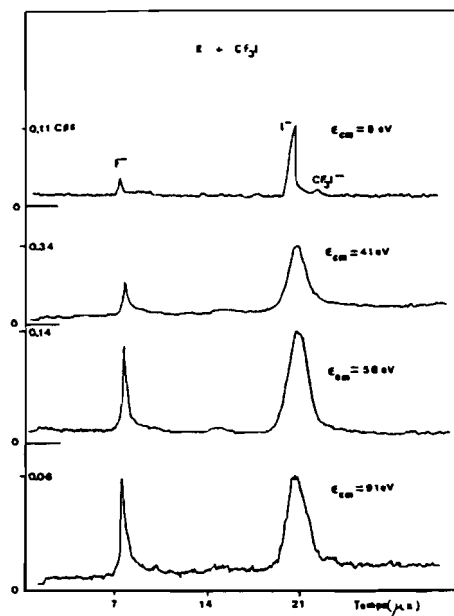


Fig. 6.12

Espectros TOF correspondentes à formação de iões negativos na colisão $K + CF_3I$.

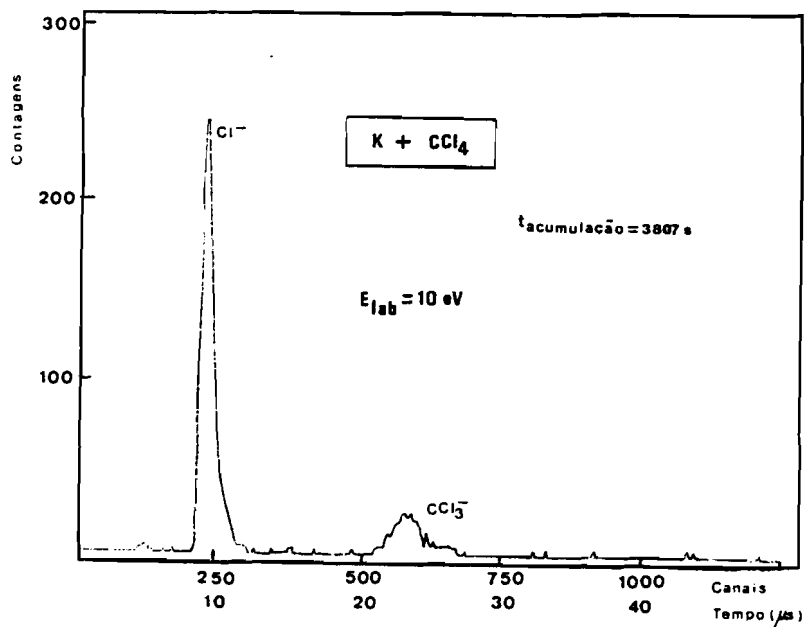


Fig 6.13
Espectro TOF de produção de espécies negativas resultantes da colisão K + CCl₄ à energia c.m. de 8 eV.

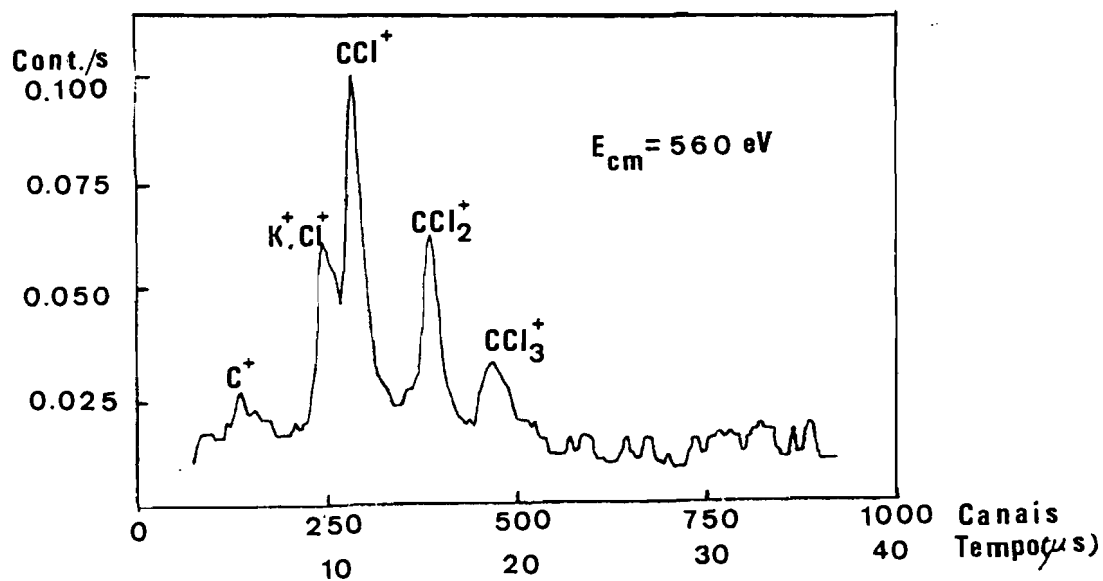


Fig. 6.14
Espectro TOF de produção de espécies positivas resultantes da colisão K + CCl₄ .

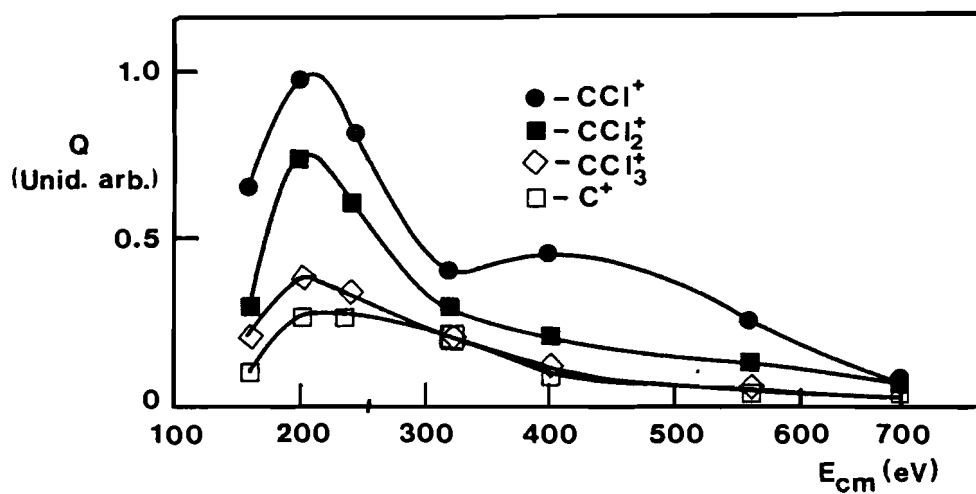


Fig. 6.15
Secções eficazes parciais totais das espécies positivas
resultantes da colisão $K + CCl_4$.

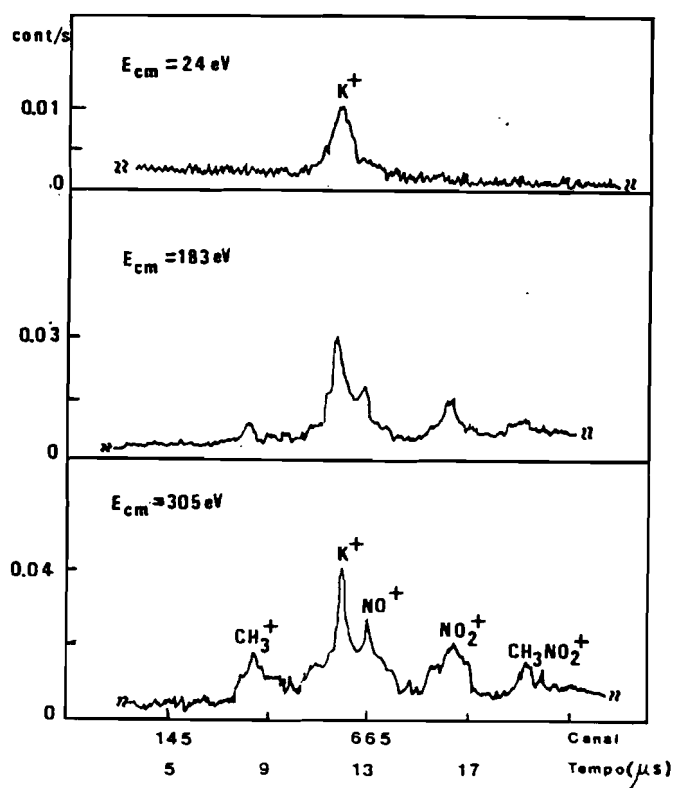


Fig. 6.16
Espectro TOF de produção de espécies positivas resultantes
da colisão $K + CH_3NO_2$.

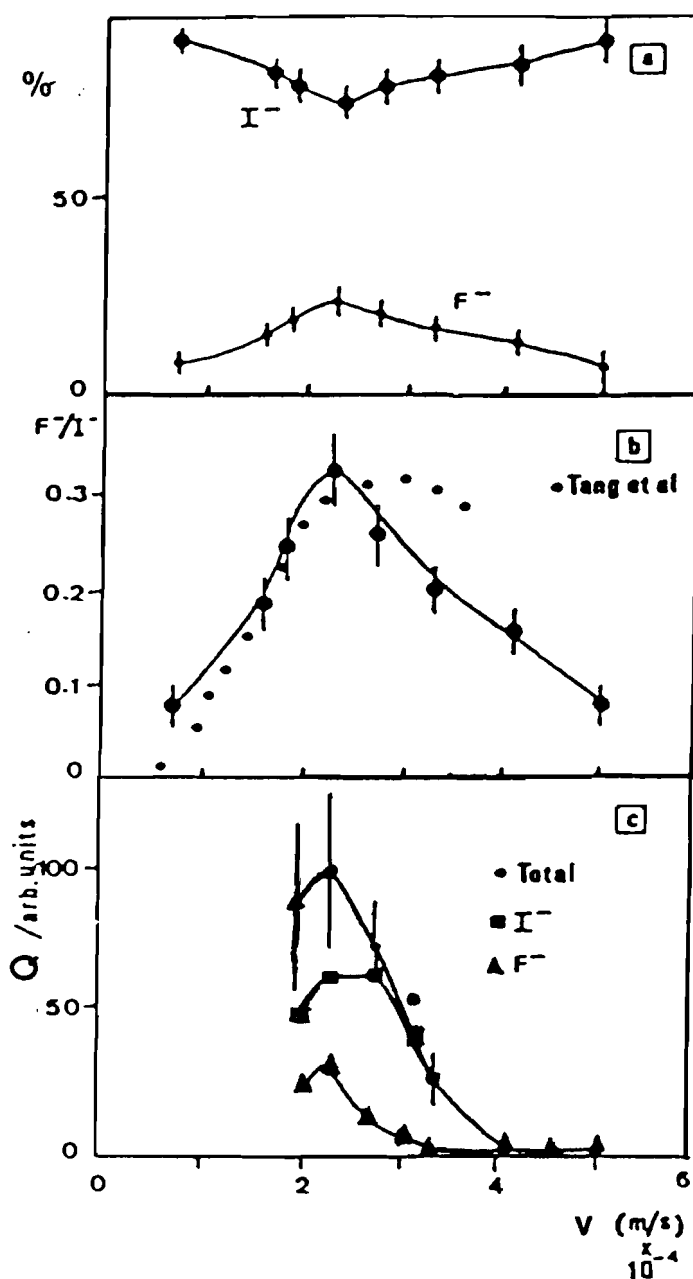


Fig 6.17
 Percentagens relativas e secções eficazes totais de formação de iões negativos na colisão $\text{K} + \text{CF}_3\text{I}$.

identificadas foram NO_2^+ , CH_3NO_2^+ , NO^+ e CH_3^+ (Fig.6.16) sendo-o, no entanto, as duas primeiras apenas a $E_{\text{CM}} > 180$ eV . Por outro lado, no caso de colisões $\text{K} + \text{N}_2$ não foram observados quaisquer iões positivos provenientes do alvo molecular, enquanto que em colisões com Br_2 foram detectados apenas iões Br^+ . Nas Figs. 6.17 a,b e c estão representadas, respectivamente, as percentagens iónicas obtidas de I^- e F^- , a fracção iónica F^-/I^- e as secções eficazes total e parciais dos iões negativos formados em $\text{K} + \text{CF}_3\text{I}$, em função da velocidade relativa dos parceiros de colisão. Por sua vez, na Fig.6.18 estão representadas as secções eficazes parciais de iões positivos obtidos nessas colisões para os dois iões maioritários.

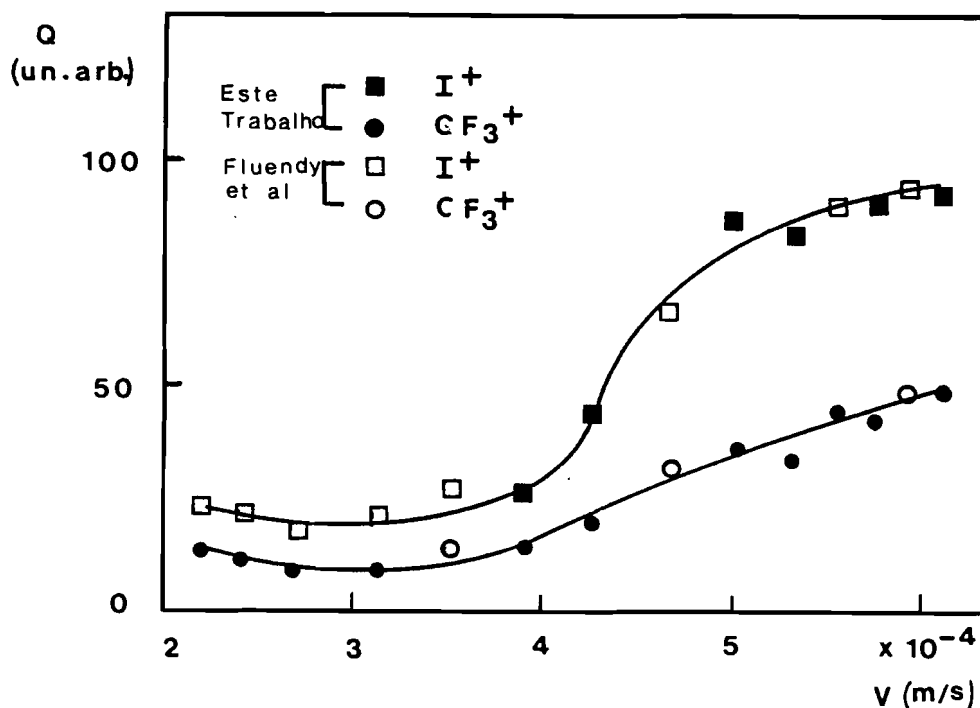


Fig. 6.18
Secções eficazes parciais totais de formação de
iões positivos na colisão $\text{K} + \text{CF}_3\text{I}$.

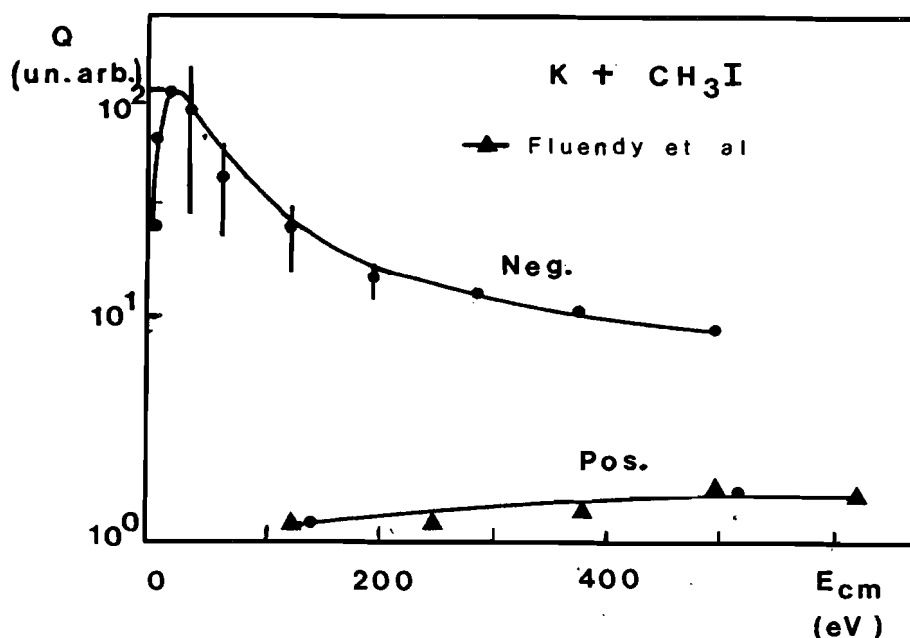


Fig. 6.19
Secções eficazes totais de produção de íões negativos e positivos na colisão $K + CH_3I$.

Gráficos em que constam simultâneamente as secções eficazes totais de íões negativos e positivos formados nas diversas colisões estudadas, são apresentados nas Figs. 6.19-6.23, respectivamente, para as colisões de potássio com CH_3I , CF_3I , CCl_4 , CH_3NO_2 e Br_2 . Em alguns casos, são acrescentados resultados obtidos por outros autores, com o fim de permitirem fornecer um ajuste mais apertado das curvas das secções eficazes. Assim, no caso das moléculas de CH_3I e CF_3I foram acrescentados valores obtidos por Fluendy et al ⁷¹ e por Hubers et al ¹⁵⁰. Para a curva dos íões negativos de Br_2 foram também usados valores obtidos por Hubers et al ¹⁵⁰.

Constata-se que em todas as moléculas analisadas, à excepção do CCl_4 , a curva da secção eficaz total de iões positivos cresce monotonamente e aproxima-se da curva correspondente de iões negativos para energias de colisão superiores a cerca de meia centena de eV. No caso do CCl_4 , a curva dos positivos apresenta um máximo por volta de $E_{\text{CM}}=200$ eV e, acima desse valor decresce até atingir um valor já não mensurável por volta dos 700 eV. A esta energia de colisão, a secção eficaz de iões negativos é ainda mensurável, e por conseguinte, a curva dos iões positivos nunca intersecta a dos negativos.

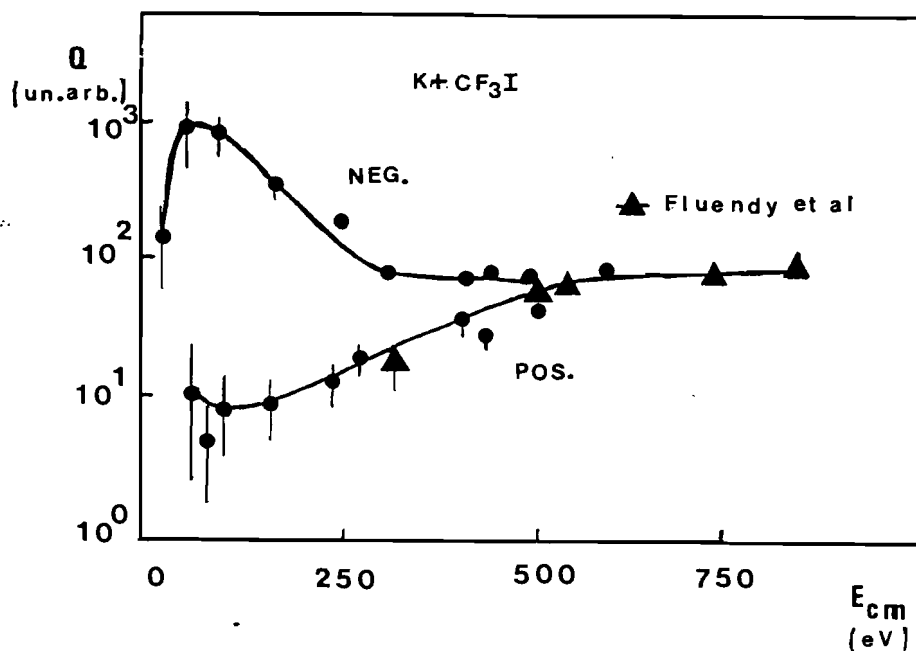


Fig. 6.20
Secções eficazes totais de produção de iões negativos e positivos na colisão $\text{K} + \text{CF}_3\text{I}$.

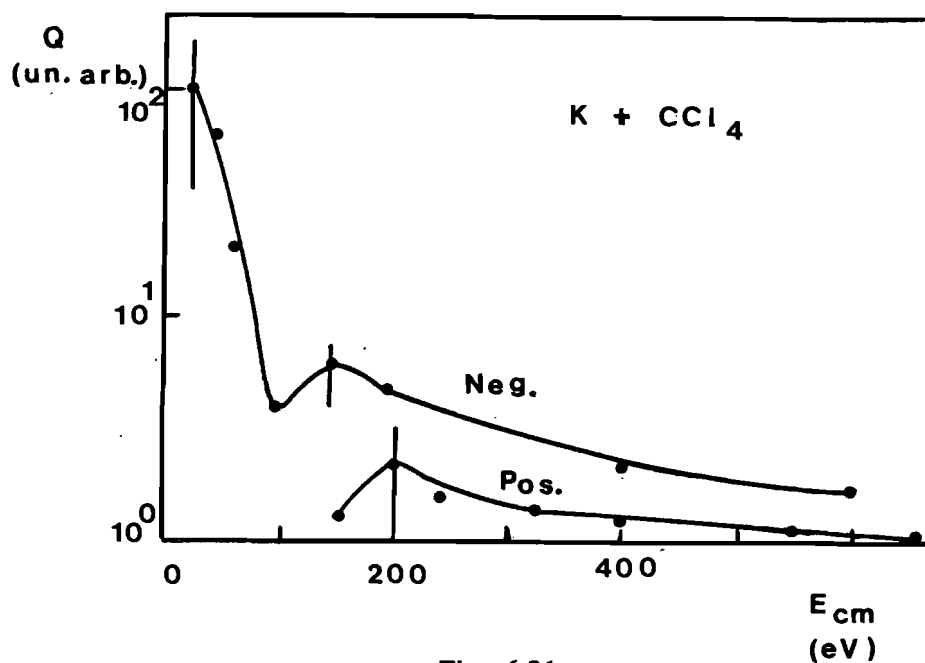


Fig. 6.21
Secções eficazes totais de produção de iões negativos e positivos na colisão $K + CCl_4$.

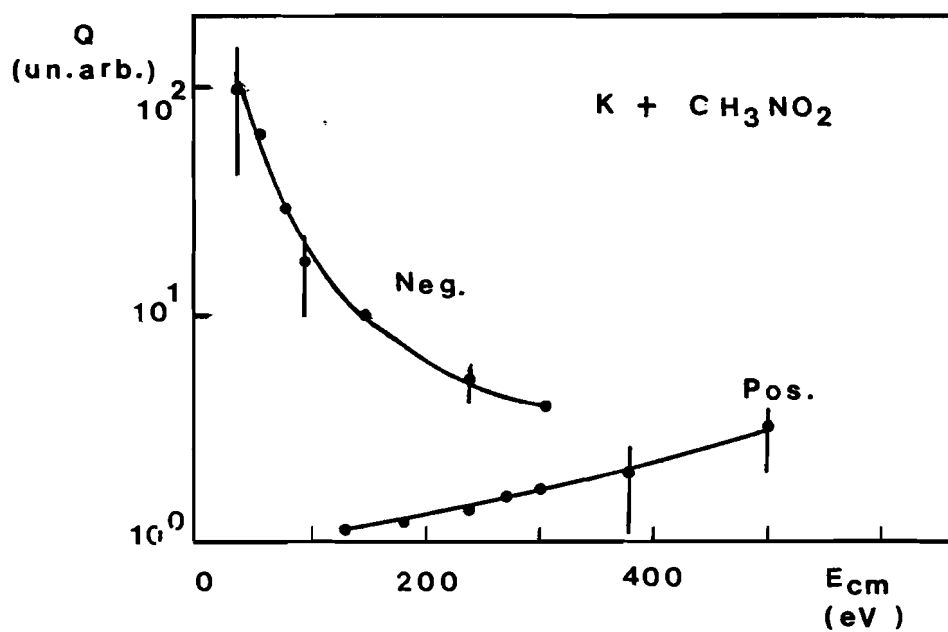


Fig. 6.22
Secções eficazes totais de produção de iões negativos e positivos na colisão $K + CH_3NO_2$.

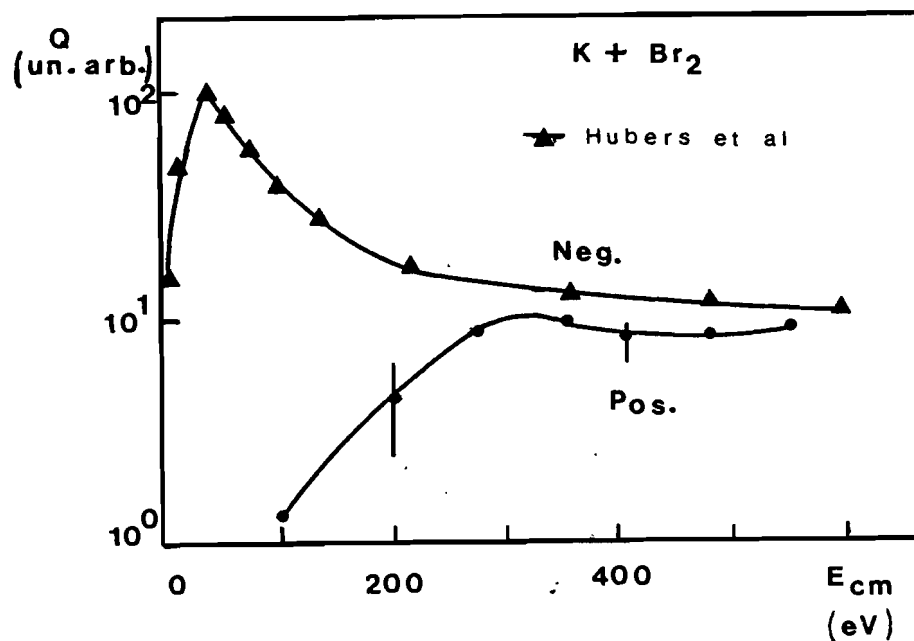


Fig. 6.23
Secções eficazes totais de produção de iões negativos e positivos na colisão $K + Br_2$.

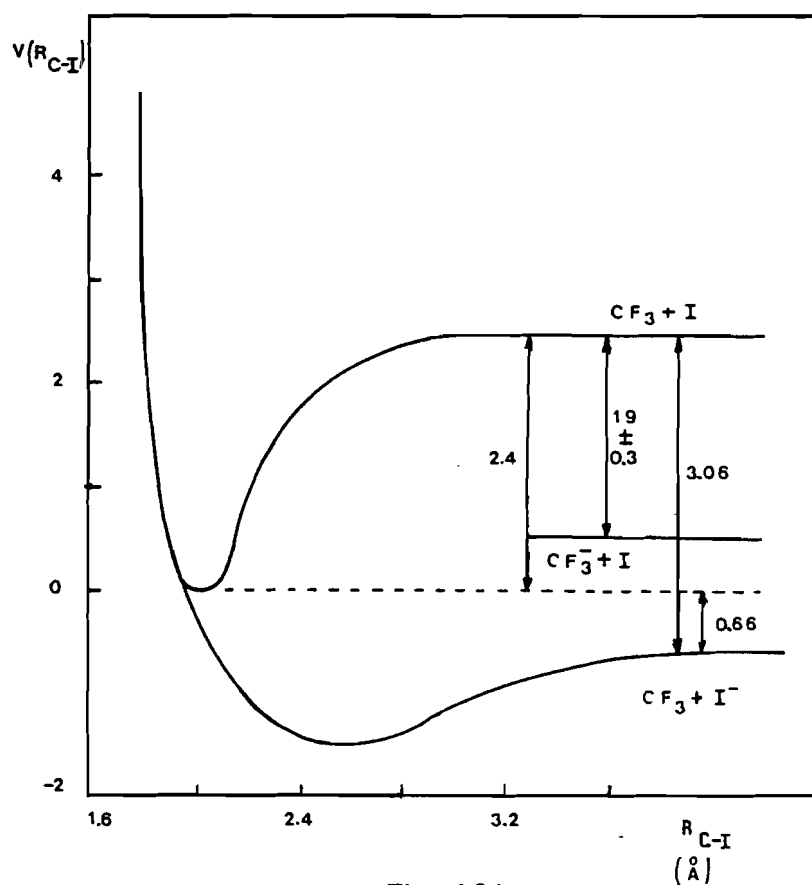


Fig. 6.24
Curvas de potencial estimadas para a molécula CF_3I e do respectivo ião negativo correspondentes à coordenada C-I.

6.3.- Discussão e Conclusões

As moléculas CH₃I e CF₃I

A análise dos espectros de perdas de energia dos iões K⁺, deixam transparecer que no caso do CH₃I e acima de E_{CM}=115 eV deve estar envolvida uma transição electrónica para um estado iónico excitado, já que acima dessa energia a electroafinidade vertical sofre um acréscimo em módulo da ordem de 1 eV e surge nos espectros de perdas de energia, a ângulos de dispersão superiores a 30°, uma segunda contribuição a perdas de energia elevadas. Esse estado, deverá possuir um carácter fortemente repulsivo, pois conduz imediatamente à dissociação em I⁻ (não se detecta qualquer vestígio de iões CH₃I⁻). As secções eficazes diferenciais obtidas a uma perda de energia seleccionada permitem por sua vez obter mais informação acerca da contribuição de possíveis estados excitados na dinâmica de colisão. Refira-se que devido à resolução do selector de energia usado possuir uma FWHM da ordem de 1%, é de prever que a energias de colisão elevadas, sejam esperadas mais do que uma contribuição no interior da "janela" correspondente à perda de energia seleccionada. A contribuição a 250 eV.grau está possivelmente relacionada com a excitação de Rydberg do ião CH₃I⁻ no qual são produzidas lacunas n(I). De facto, os limiares a que ocorrem esses processos devem corresponder a perdas de energia situadas acima de 8 eV ¹⁶⁵. As estruturas adicionais observadas quando ΔE=10 eV podem, eventualmente ser atribuídas a elevada excitação do ião CH₃I⁻. Na

realidade, as perdas previstas correspondentes a transições para esses canais iónicos excitados devem situar-se acima de 14 eV ¹⁶⁵, mas dado que esses estados estão embebidos no continuum de ($K^+ + CH_3I + e^-$), a auto-libertação electrónica é também uma possibilidade que não pode ser excluída. O facto das contribuições a ângulos reduzidos superiores a 150 eV.grau só aparecerem a energias $E_{CM} > 100$ eV, está em perfeita concordância com a zona energética em que ocorre a variação do máximo do perfil de perdas e com o ângulo de dispersão a partir do qual surge uma segunda estrutura no perfil de perdas. Parece, pois, poder concluir-se que para energias c.m. superiores a cerca de uma centena de eV, haverá povoamento de estados iónicos excitados de Rydberg do CH_3I , os quais devem manifestar forte tendência para auto-ionizar a energias de colisão ainda mais elevadas.

Nas colisões $K + (CH_3I, CF_3I)$, a forte presença do ião I^+ parece indicar a sua produção a partir do estado excitado A do ião molecular positivo com uma lacuna electrónica situada no orbital σ localizada na ligação C-I. A observação de CF^+ e CF_2^+ (ou de CH^+ e CH_2^+ , não discriminados experimentalmente no caso do CH_3I) é atribuível à dissociação a partir de estados excitados do ião progenitor com lacuna electrónica nos orbitais σ localizados nas ligações C-F (ou C-H no caso do CH_3I). O facto da fracção destes iões ser independente da energia de colisão e de não se observar nem CI^+ nem CFI^+ , reforça a ideia de que a ionização positiva nos alvos de CH_3I e CF_3I deve ocorrer principalmente por um mecanismo específico, sendo a ionização por transferência directa de momento do átomo alcalino de menor importância, e ocorrendo apenas para

pequenos parâmetros de impacto ⁷¹. Esse mecanismo pode, de facto, ser eventualmente a auto-ionização dos estados moleculares neutros excitados portadores de uma lacuna electrónica situada a baixa energia e criada pela captura do electrão por parte do ião alcalino. Esses estados podem decair por dissociação, mas sempre que seja energeticamente acessível, o canal de auto-ionização terá uma elevada probabilidade. Visto que é pequena a percentagem de ião progenitor positivo, a lacuna electrónica é conservada na auto-ionização e o electrão de Rydberg da molécula neutra pode ser excitado para o contínuo por acoplamento com o movimento nuclear interno ⁷¹.

Uma explicação alternativa, é a formação exclusiva do ião progenitor positivo (no estado X em que um electrão não ligante é removido) com forte excitação vibracional. Esta hipótese parece contudo ser pouco plausível, pois haveria certamente nesse caso, forte dependência das percentagens iónicas com a energia de colisão, devido aos efeitos de extensão da ligação que seriam de esperar. Ora, tal situação não se tem verificado experimentalmente ⁷¹.

No caso do CF_3I , para energias de colisão inferiores a 40 eV, o único pico observado nos perfis angulares a 100 eV.grau deve corresponder ao arco-íris iónico do estado fundamental e a segunda estrutura que aparece por volta dos 250 eV.grau e que se torna particularmente importante a perdas de energia elevadas, pode ser provavelmente atribuída a excitação de Rydberg do ião CF_3I^- , no qual são produzidas lacunas $n(I)$. A energias de colisão da ordem dos 400 eV aparecem contribuições adicionais a maiores valores dos

ângulos reduzidos (750 e 1000 eV.grau) as quais podem, porventura, ser atribuídas a arco-íris provenientes de estados iónicos altamente excitados do ião CF_3I^- mas não ao aparecimento de iões positivos, os quais apesar de apresentam acima de 400 eV aproximadamente a mesma ordem de intensidade dos iões negativos (Fig.6.20) envolvem perdas de energia superiores às medidas, pois a perda correspondente ao contínuo de ionização do alvo molecular é de 14.5 eV. No entanto, os estados de Rydberg do ião CF_3I^- situam-se acima do contínuo ($\text{K}^+ + \text{CF}_3\text{I} + \text{e}^-$) e, por conseguinte, tal como no CH_3I a auto-libertação electrónica não pode ser excluída. Por outro lado, os dois acréscimos em módulo verificados para a electroafinidade vertical correspondente ao máximo de perdas, um acima de $E_{\text{CM}}=30$ eV e outro acima de $E_{\text{CM}}=125$ eV pode ser sintoma da existência dos dois estados iónicos excitados já referidos, com carácter repulsivo, e para os quais a transição electrónica é possível. Dos perfis angulares de CF_3I e CH_3I obtidos a energias $E_{\text{CM}} < 30$ eV é também possível verificar que a contribuição correspondente ao arco-íris iónico se situa no caso do CH_3I a 150 eV.grau enquanto que no CF_3I ela situa-se a 100 eV.grau. Esta diferença fica provavelmente a dever-se à possível dispersão por arrastamento existente no caso do CF_3I quando o ataque do alcalino se dá do lado do grupo CF_3 .

Como se referiu na secção anterior, os iões negativos detectados, no caso $\text{K} + \text{CF}_3\text{I}$, foram o I^- , F^- e CF_3I^- por ordem decrescente de importância, aparecendo este último apenas a energias inferiores à dezena de eV. A percentagem experimental de I^- , sendo da ordem dos 90%, passa, no entanto, por um mínimo para

velocidades relativas da ordem de $2.5 \times 10^4 \text{ ms}^{-1}$ (Fig.6.12-a). Este comportamento pode estar relacionado com a diminuição da extensão da ligação C-I, no estado fundamental do ião progenitor e é compensada por outras contribuições a elevadas velocidades, eventualmente excitação electrónica. Nesse estado fundamental formado por captura electrónica, espera-se que o electrão se localize num orbital σ^* formado por mistura dos orbitais p do carbono e dos halogéneos ¹⁹⁸. Cálculos CNDO têm mostrado que esse electrão provoca a extensão da ligação C-I ¹⁹⁸ e daí que o anião dissocie principalmente em I^- .

A razão F^-/I^- obtida experimentalmente (Fig.6.12-b) ajusta-se razoavelmente a um modelo espectador de esferas rígidas de Arrhenius ⁹⁷ até 100 eV, segundo o qual, o máximo daquela razão se deverá localizar por volta de 0.30. Usando esse modelo juntamente com os cálculos de r_c correspondentes às electroafinidades verticais obtidas no limite dissociativo para ambos os halogéneos ¹⁴² obtem-se o mesmo valor de 0.3 para o máximo. Rothe et al ⁹⁷ obtiveram também experimentalmente este mesmo valor em colisões de $\text{Cs} + \text{CF}_3\text{I}$ (Fig.6.12-c). Contudo, em colisões com potássio, a razão F^-/I^- decai mais rapidamente do que com cézio, a velocidades relativas elevadas. A explicação para este facto, pode dever-se a uma maior formação de iões I^- no caso do potássio, motivada pela menor massa deste projectil face à massa do cézio. Assim, para a mesma velocidade relativa, a energia E_{CM} será maior no caso do cézio, e quanto maior for essa energia, menor será a probabilidade do electrão saltar ao primeiro cruzamento, e portanto,

menor será o efeito de extensão da ligação C-I, o que provocará uma diminuição na formação de I⁻.

Como não há evidência de um segundo máximo de Landau-Zener na secção eficaz total de negativos (Fig.6.12-c), pode prever-se que o efeito de extensão da ligação o mascara completamente. De facto, sabendo que a frequência da ligação C-I no CF₃I é de 922 cm⁻¹ ¹⁹⁹ e usando a electroafinidade vertical estimada a partir dos perfis de perdas como sendo 0.1 eV (note-se que é ligeiramente inferior ao valor de 0.3 eV estimado a partir da correlação semi-empírica de Wentworth ¹³⁶) obtem-se, respectivamente, um período de vibração de 7.1×10^{-14} s e um raio de cruzamento de 3.5 Å. Então, admitindo que o efeito de extensão da ligação C-I se anula para tempos de colisão da ordem de dez vezes inferiores ao período de vibração, pode estimar-se a velocidade de "congelamento" como sendo da ordem de 3.5×10^4 ms⁻¹. Visto que o decaimento da secção eficaz tem lugar a cerca de 2.3×10^4 ms⁻¹ (Fig.6.12-c), podemos afirmar que se está numa zona de velocidades em que, realmente, o efeito de extensão da ligação já é muito reduzido. Foi, então, possível estimar o valor do termo de acoplamento, $H_{12} = 0.23$ eV, a partir dos cálculos de trajectórias rectilíneas de Hubers et al ¹⁸ já referidos no cap. 1. Essa estimativa não envolve a consideração de estados excitados. Os valores obtidos de $H_{12} = 0.23$ eV e $r_c = 3.5$ Å, ajustam-se às correlações semi-empíricas já referidas no cap. 1.

Com base no facto da dissociação experimental de I⁻ ser da ordem de 90% (Fig.6.12-a) e serem conhecidos os valores de $D_n = 2.2$ eV ²⁰⁰, $\beta_n = 5.63$ Å⁻¹ ¹⁹⁹, $R_{en} = 2.13$ Å ¹⁹⁹, $D = 1.2$ eV ²⁰⁰ e

$EA(I)=3.07 \text{ eV}$ ²⁰⁰, pode usar-se o método de reflexão para estimar β e R_e . Os valores obtidos foram $\beta=3.33 \text{ \AA}^{-1}$ e $R_e=2.43 \text{ \AA}$, o que permitiu esboçar as curvas de Morse do CF_3I e CF_3I^- correspondentes à coordenada vibracional C-I (Fig. 6.24).

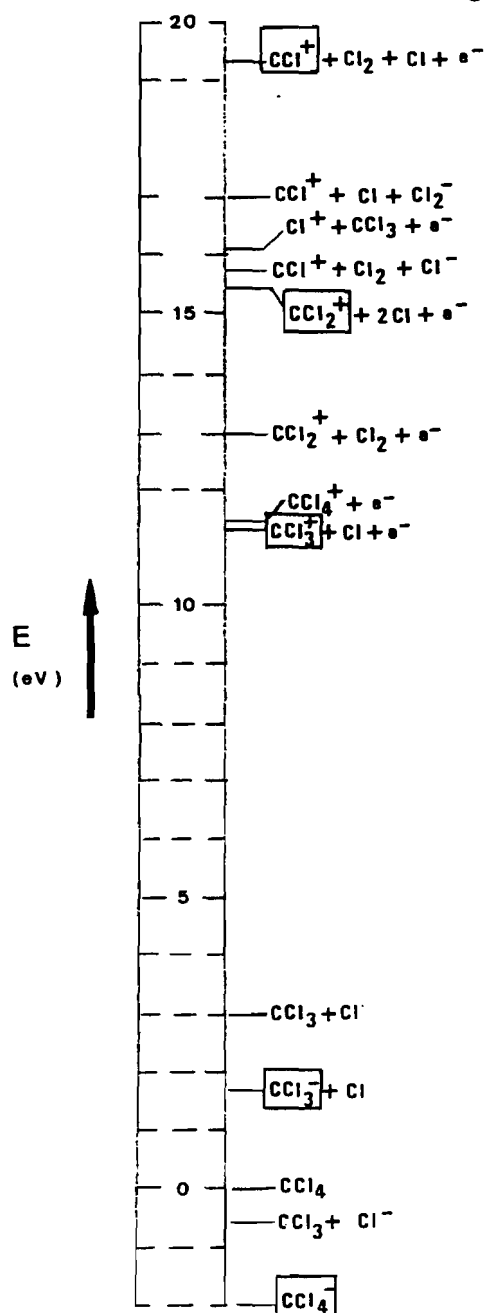


Fig. 6.25
Diagrama de níveis de energia para a formação de íons negativos e positivos de CCl_4 .

Além disso, no CF_3I é notório o decaimento rápido da secção eficaz de produção de iões negativos, o qual se deve possivelmente a um aumento na produção de estados excitados neutros, os quais podem, por sua vez, sofrer auto-ionização conduzindo à formação de iões positivos. Na realidade, a hipótese de existir auto-libertação electrónica é, nesta molécula, pouco provável dado que $R_{\text{aut}} \approx R_{\text{en}}$.

A curva da secção eficaz de iões positivos apresenta um crescimento lento, sugerindo (por comparação com o decaimento rápido dos negativos) que não existe propriamente competição directa entre a formação de iões negativos e positivos, mas sim entre a produção de iões negativos e canais de extinção destes mesmos iões. Isto pode ser consequência de existir, a um determinado cruzamento, uma selecção na produção de iões negativos a partir do estado σ^* na ligação C-I com consequente produção de moléculas neutras excitadas e formação de estados de Rydberg neutros que autoionizam produzindo iões positivos.

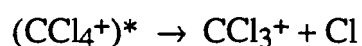
O ião CF_3I^+ , ao contrário das experiências de impacto electrónico e de foto-ionização, não é o catião dominante, mostrando haver nestas colisões com potássio maior transferência de energia envolvida, o que pode ser explicado admitindo a existência, mais uma vez, de um estado iónico intermediário.

As moléculas CCl_4 e CH_3NO_2

Para o CCl_4 , o acréscimo em módulo da electroafinidade vertical bem como a variação da FWHM do perfil de perdas, verificados acima de $E_{\text{CM}}=280$ eV deixam prever a existência de um

estado iónico excitado, para o qual a transição electrónica é possível. No entanto, não se verificam contribuições adicionais nos perfis de perdas a energias superiores àquela, o que pode significar que não há formação de estados iónicos altamente excitados, e por conseguinte, ser proibitiva a auto-ionização conducente à formação de iões positivos. Estas suposições são concordantes com a rápida queda da secção eficaz total dos iões negativos e a fraca produção de iões positivos a energias superiores a 300 eV.

Os iões positivos provenientes do alvo de CCl_4 em colisões com potássio são sempre iões fragmentos, sendo o CCl^+ o ião dominante (Fig.6.15). Esta situação contrasta com os resultados de secções eficazes totais parciais de ionização por impacto electrónico obtidos por Leiter et al até à energia electrónica de 180 eV ²⁰¹. Nessas medidas, o ião CCl_4^+ também não foi detectado mas a ordem decrescente de abundância relativa foi: $\text{CCl}_3^+ > \text{CCl}_2^+ > \text{CCl}^+ > \text{Cl}^+ > \text{C}^+$. Leiter et al verificaram também experimentalmente que a inexistência do ião CCl_4^+ se deve ao processo de dissociação



o qual pode ter origem na existência de uma barreira energética na curva de potencial do ião progenitor CCl_4^+ ²⁰². Estudos experimentais de foto-ionização e de colisões entre gases raros metaestáveis e CCl_4 também conduziram à observação preponderante do ião CCl_3^+ ²⁰⁴.

Com base em valores colhidos da literatura ^{147,204} foi possível construir o diagrama de níveis de energia apresentado na Fig.6.25 e esboçar curvas de potencial, uma vez conhecidos os valores assintóticos de alguns canais iónicos envolvidos (Fig.6.26).

A diferença mais relevante entre as colisões de gases raros metaestáveis com CCl_4 e as colisões $\text{K} + \text{CCl}_4$ reside em que no primeiro caso, as curvas covalente e iónica ficam situadas no contínuo de ionização Penning, especialmente no caso do hélio ou neon excitados. Portanto, a auto-ionização directa a partir da superfície iónica e subsequente dissociação rápida do ião metaestável CCl_4^+ , pode explicar a formação dos iões positivos fragmentos.

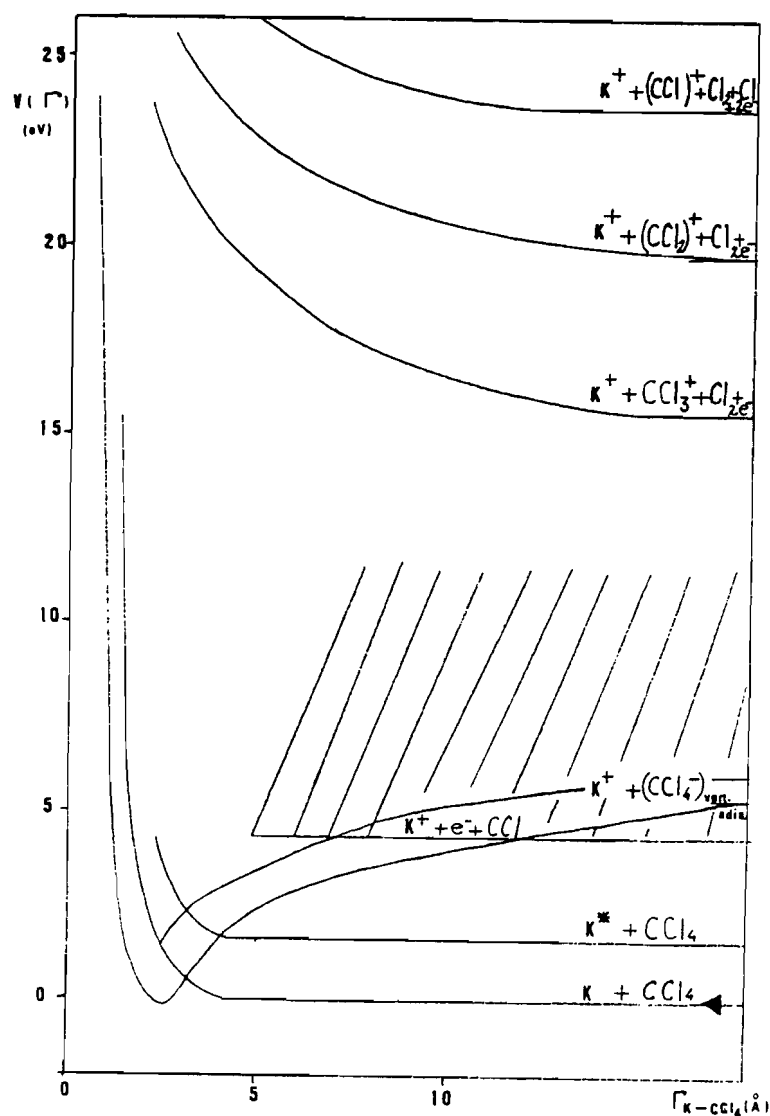


Fig. 6.26

Esboço de curvas de potencial para o CCl_4 , conhecidos os valores assintóticos de alguns canais iónicos.

Como se viu, nas colisões $K + CCl_4$, o ião CCl_3^+ não é dominante e o ião C^+ apesar de ser o de menor produção, assume maior contribuição do que no caso do impacto electrónico com CCl_4 . Parece, pois, haver maior quantidade de energia interna transferida no caso das colisões $K + CCl_4$. De facto, tal situação pode ocorrer se, em vez de transferência directa de momento, a energia interna possa ser facilmente transferida logo que ocorra o salto electrónico. Aumentando a energia de colisão, a probabilidade de o electrão saltar ao primeiro cruzamento é menor, e portanto, pode aceder-se aos possíveis estados de energia mais elevada (neutros ou iónicos).

No que diz respeito às colisões $K + CH_3NO_2$, o cap. 4 desta tese dedica-se exclusivamente ao seu estudo nos diversos aspectos experimentais de detecção dos iões negativos produzidos após a colisão, concluindo-se que existem dois estados iónicos excitados capazes de explicar o comportamento dos perfis de perdas de energia, dos perfis angulares e das secções eficazes totais a energias de colisão até cerca de 300 eV. As espécies positivas identificadas (as quais correspondem a perdas de energia superiores a 14.4 eV que é o limiar energético do canal $K^+ + CH_3NO_2^+ + 2e^-$), concordam com as obtidas em experiências de impacto electrónico ²⁰⁵ e também com as identificadas em medidas de foto-ionização, à excepção do CH_3^+ que não é identificado nessas medidas ¹⁶¹. Parece, pois, pouco provável a produção dos iões positivos a partir de auto-ionização de estados excitados mas sim a sua formação sem envolver estados intermediários e, portanto, não envolvendo uma quantidade de energia transferida substancialmente diferente da envolvida nos métodos de impacto electrónico e foto-ionização.

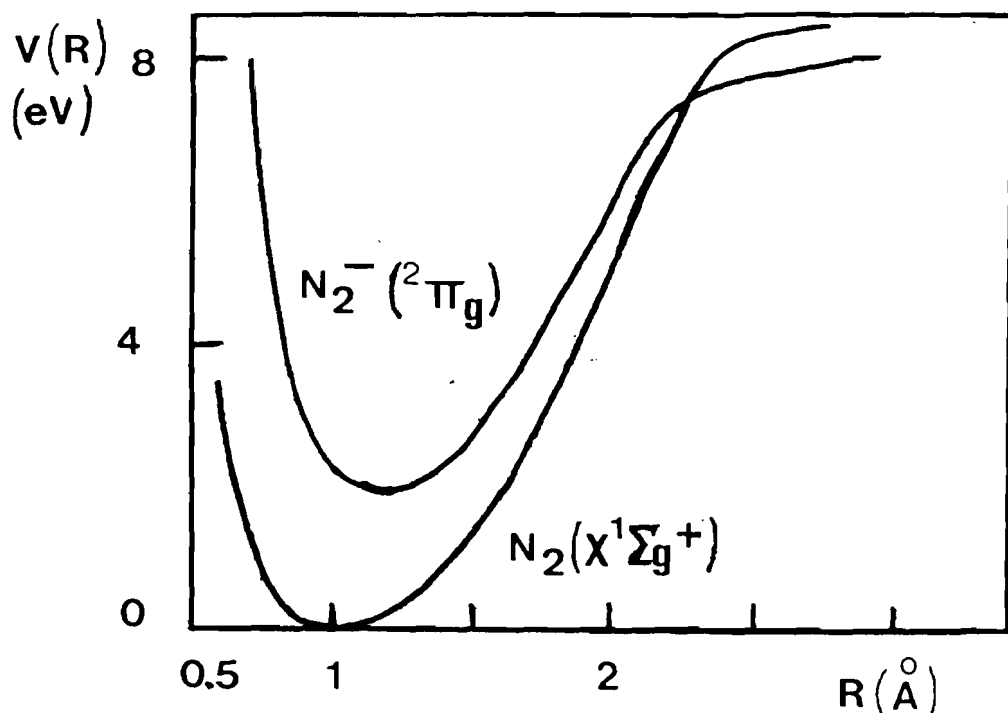


Fig. 6.27
Curvas de potencial estimadas para a molécula N_2 e respectivo ião molecular negativo no estado fundamental^{53,196}.

As moléculas N_2 e Br_2

A não observação de iões negativos na colisão $K + N_2$ deve-se a que tanto N_2^- como N^- são instáveis com relação à auto-libertação electrónica. Por outro lado, a não observação de iões positivos N_2^+ ou N^+ deixa transparecer a reduzida ou mesmo nula formação de iões positivos a partir de estados excitados de iões negativos,

possivelmente devido à elevada secção eficaz de auto-libertação electrónica destes últimos.

Visto que não se observa N_2^- , não é possível calcular a electroafinidade adiabática a partir do limiar de formação de N_2^- . No entanto, medidas de secções eficazes de formação de electrões obtidas por Baede et al em colisões $K + N_2$, permitem situar essa electroafinidade na ordem dos -2.0 ± 1.0 eV ¹⁵¹, admitindo que o limiar de formação de electrões corresponde ao hipotético limiar de formação de N_2^- .

Na Fig. 6.27 estão representadas as curvas de potencial estimadas para o N_2 e N_2^- correspondentes aos respectivos estados fundamentais. Colocando uma distribuição gaussiana correspondente ao nível vibracional $v=0$ na curva $N_2(X^1\Sigma^+_g)$, obteve-se pelo método de reflexão um perfil de perdas de energia situado entre 6.3 eV e 7.5 eV, com o máximo localizado por volta dos 6.7 eV. Na Fig. 6.8 os perfis de perdas obtidos nesta tese, foram ajustados à esquerda ao valor de 6.3 eV (que corresponde ao valor da electroafinidade adiabática estimada experimentalmente por Baede et al ¹⁵¹). Visto que eles apresentam um pico situado a maiores valores de perdas, parece lícito concluir que na gama de energias de colisão estudadas, a transição é efectuada não para o estado fundamental do N_2^- mas sim para estados iónicos excitados de energia mais elevada.

A molécula de Br_2 parece possuir um comportamento distinto do N_2 em colisões com potássio. De facto, apesar de os espectros de perdas de energia obtidos em colisões $K + Br_2$, numa gama energética até 30 eV, apontarem também para a formação de

estados electrónicos excitados de Br_2^- ¹⁶², a presença de Br_2^- e de Br^- é claramente detectada, apontando assim para uma forte estabilidade desses iões face à auto-libertação electrónica, ao contrário do que sucede com os iões excitados de N_2^- .

Nos perfis de perdas obtidos, o aumento em módulo da electroafinidade vertical com a energia de colisão é gradual, o que deve ser consequência do povoamento de diferentes estados vibracionalmente excitados.

Conclusões de Carácter Geral

Para os alvos moleculares analisados, o aumento das caudas nos perfis de perdas de energia, com o aumento de E_{CM} , deve-se certamente ao aumento da excitação electrónica dos iões negativos e, porventura, à formação de iões positivos, dado que estes processos envolvem perdas de energia na zona da dezena de eV.

Nos perfis angulares obtidos a elevados valores de perda de energia, a gama de ângulos reduzidos abrangida não foi suficiente para se detectarem contribuições eventualmente atribuíveis à formação de iões positivos, já que essas contribuições correspondentes aos iões dominantes CCl_3^+ (do CCl_4) e I^+ (do CF_3I) deveriam aparecer para uma energia $E_{CM}=500$ eV, a valores do ângulo reduzido superiores a 10^4 eV.grau, segundo estimativas baseadas nas expressões (I.16) e (I.17).

Da análise das secções eficazes totais de positivos e negativos (Figs. 6.19-6.23), parece lícito concluir que existe competição entre

a produção de iões negativos e positivos, sendo a secção eficaz da mesma ordem de grandeza a energias superiores a algumas centenas de eV. O diferente comportamento do CCl_4 , manifestado na existência de um decaimento na secção eficaz de ionização positiva, prende-se muito provavelmente com o facto de ser o único alvo estudado em que não se verifica formação de estados altamente excitados do ião molecular negativo

Apêndice I : Expressões úteis para o cálculo dos ângulos de dispersão em espectroscopia colisional

Recorrendo à conservação da energia total e do momento linear no sistema CM ³², pode escrever-se:

$$W'_1 = W_1 \left(1 - \frac{\Delta E}{E_{CM}}\right)^{1/2} \quad (I.1)$$

$$W'_2 = W_2 \left(1 - \frac{\Delta E}{E_{CM}}\right)^{1/2} \quad (I.2)$$

$$\text{tg } \chi_1 = \frac{\text{sen } \theta}{\cos \theta + \gamma \left(1 - \frac{\Delta E}{E_{CM}}\right)^{-1/2}} \quad (I.3)$$

$$\text{tg } \chi_2 = \frac{\text{sen } \theta}{\cos \theta - \left(1 - \frac{\Delta E}{E_{CM}}\right)^{-1/2}} \quad (I.4)$$

$$E'_1 = E_0 \left[f_1^2 + f_2^2 \left(1 - \frac{\Delta E}{E_{CM}}\right) + 2 f_1 f_2 \left(1 - \frac{\Delta E}{E_{CM}}\right)^{1/2} \cos \theta \right] \quad (I.5)$$

$$E'_2 = 2 f_1 f_2 E_0 \left[1 - \frac{\Delta E}{2E_{CM}} - \left(1 - \frac{\Delta E}{E_{CM}}\right)^{1/2} \cos \theta \right] \quad (I.6)$$

sendo χ_1 e χ_2 os ângulos de desvio do ião alcalino e do ião molecular no laboratório; W_1 e W_2 as suas velocidades antes da colisão no referencial CM e W'_1 e W'_2 as velocidades após a colisão e E'_1 e E'_2 as energias cinéticas após a colisão. Para ângulos de laboratório pequenos e sendo $E_{CM} \gg \Delta E$ a expressão (I.3) dá:

$$\chi_1 = \theta / (1 + \gamma) \quad (I.7)$$

De (I.3) pode inferir-se que há dois ângulos θ , produzindo o mesmo χ_1 quando a seguinte condição se verifica:

$$\lambda_1 = \gamma \left(1 - \frac{\Delta E}{E_{CM}}\right)^{-1/2} > 1 \quad (I.8)$$

e de modo semelhante a partir de (I.4) para χ_2 :

$$\lambda_2 = -\gamma \left(1 - \frac{\Delta E}{E_{CM}}\right)^{-1/2} < -1 \quad (I.9)$$

Nestes casos, existe um ângulo de dispersão em laboratório máximo dado por

$$\chi_{i,\text{máx}} = \arctg [(\lambda_i^2 - 1)^{-1/2}] \quad (i=1,2) \quad (\text{I.10})$$

O ângulo CM para o qual essa situação se verifica será:

$$\theta_i = \arccos (-1/\lambda_i) \quad (i=1,2) \quad (\text{I.11})$$

Para o sistema $K + N_2$ é $\gamma=1.39$ e a condição (I.8) será satisfeita para qualquer $\Delta E \geq 0$, resultando num $\chi_{1,\text{máx}} \leq 46^\circ$. Para o sistema $K + CH_3NO_2$, vem $\gamma = 0.64$ e a condição (I.8) só será satisfeita se $(\Delta E/E_{CM}) < 0.59$. Para dar mais um exemplo, no caso de $K + CF_3I$ tem-se $\gamma = 0.20$ e (I.8) só é satisfeita se $(\Delta E/E_{CM}) < 0.96$. Para a partícula alvo, há sempre dois valores possíveis de θ que produzem o mesmo χ_2 quando $\Delta E > 0$. As duas soluções para θ dão origem a diferentes valores para E'_1 e E'_2 (expressões (I.5) e (I.6)).

As expressões (I.3) e (I.4) são necessárias quando os resultados de cálculos de dispersão teóricos têm de ser transformados do sistema CM para o sistema de laboratório. Além disso, de (I.5) e de (I.6) pode-se obter $\cos\theta$, se as energias e ΔE forem conhecidas. Estas expressões não podem ser usadas para se calcular ΔE nos casos em que os parâmetros experimentais (E_0, E'_1, χ_1) ou (E_0, E'_2, χ_2) são conhecidos, o que aliás é a situação normal da experiência. Para encontrar expressões com este propósito, usa-se o princípio da conservação de energia e do momento no sistema de laboratório, resolvendo-se o conjunto resultante das equações em ordem a ΔE . Assim, quando se detectam partículas projectil (caso de Berlim), obtem-se:

$$\Delta E = 2 \gamma (E_0 E'_1)^{1/2} \cos \chi_1 + (1 - \gamma) E_0 - (1 + \gamma) E'_1 \quad (\text{I.12})$$

e quando se detectam as partículas alvo desviadas segundo χ_2 , tem-se:

$$\Delta E = 2 (E_0 E'_2 / \gamma)^{1/2} \cos \chi_2 - (1 + 1/\gamma) E'_2 \quad (I.13)$$

Resolvendo (I.12) em ordem a E'_1 é possível obter a dependência de E'_1 em função de E_0 , ΔE e χ_1 . Haverá duas soluções, correspondendo aos dois valores possíveis de θ . No caso em que se medem os iões provenientes do feixe projectil ter-se-à

$$E'_1 = \frac{-m_1 \sqrt{E_0} \pm \sqrt{[m_1^2 E_0 - (m_1 + m_2)(m_2 \Delta E + E_0(m_1 - m_2))]} }{m_1 + m_2} \quad (I.14)$$

As soluções (+) e (-) correspondem respectivamente ao menor e ao maior ângulo de desvio no CM (este último menos provável). O ângulo de dispersão no centro de massa é função da perda de energia e do ângulo χ_1 (expressão (I.3)):

$$\theta = \arcsen \left[\frac{\gamma}{\sqrt{1 - \frac{\Delta E}{E_{CM}}}} \sin \chi_1 \left(\cos \chi_1 + \sqrt{1 - \frac{\Delta E}{E_{CM}} - \frac{\gamma^2}{\gamma^2} \sin^2 \chi_1} \right) \right] \quad (I.15)$$

Portanto:

$$E'_1 = f_1^2 E_0 \left\{ \cos \theta \pm \left[\frac{1}{\gamma^2} \left(1 + \frac{\Delta E}{E_0 f_2} \right) - \sin^2 \theta \right]^{1/2} \right\}^2 \quad (I.16)$$

Só para ângulos próximos de $\chi_{1,max}$ é que se pode ignorar a solução (-) 131.

A perda de energia no laboratório ΔE_L é dada por:

$$\Delta E_L = E_0 - E'_1 = \Delta E + E'_2 \quad (I.17)$$

Se $\chi_1 = 0$ (detecção na direcção principal), então $\Delta E_L = \Delta E$. Se, por outro lado, $\chi_1 \ll 1$ e $\Delta E \ll E_0$, fica:

$$\Delta E_L \approx \gamma E_0 \chi_1^2 + \Delta E \quad (I.18)$$

e

$$E'_2 \approx \gamma E_0 \chi_1^2 \quad (I.19)$$

Portanto, duas situações extremas são possíveis em colisões com alvos moleculares a baixas energias de colisão. A partícula incidente experimenta um encontro binário com um dos átomos constituintes do alvo molecular ou o projectil "sente" o alvo como uma partícula massiva. Fazendo um gráfico de ΔE_L em função de $(E_0 \chi_1^2)$ e considerando que ΔE permanece aproximadamente constante, o valor do declive $\gamma = m_1/m_2$, permitirá distinguir as duas situações.

Bibliografia

- 1 - N. F. Mott, H. S. Massey, *The Theory of Atomic Collisions*, Oxford (1965).
- 2 - L. Landau, Phys. Z. Sowjetunion, 2 (1932) 46.
- 3 - C. Zener, Proc. R. Soc., A 137(1932) 696.
- 4 - G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford, vol.I (1988)
- 5 - U. Buck, *Elastic Scattering*, em: Adv. Chem. Phys. 30, (1975) 313 .
- 6 - D. R. Herschbach, Adv. Chem. Phys., 10 (1966) 319.
- 7 - J. C. Polanyi, *Atomic Reactions*, Williams and Norgate, London (1932).
- 8 - J. Magee, J. Chem. Phys., 8 (1940) 687.
- 9 - D. R. Herschbach, Y. T. Lee e J. C. Polanyi, *The Nobel Prizes*, Swedish Royal Academy (1986).
- 10 - M. A. D. Fluendy e K. P. Lawley, *Chemical Applications of Molecular Beam Scattering*, Chapman & Hall (1973).
- 11 - J. Los e A.W.Kleyn, *Alkali Halide Vapours*, ed. P. Davidovits and D.L. McFadden, Academic Press (1979).
- 12 - K. Lacmann , Adv. Chem. Phys. 42 (1980) 513.
- 13 - A. W.Kleyn, J. Los e E. A. Gislason, Phys. Rep., 90 (1982) 1.
- 14 - A. E. Grosser e R. B. Bernstein, J. Chem. Phys. 41(1964) 1154.
- 15 - J. A. Aten, G. E. H. Lanting e J. Los, Chem. Phys., 19 (1977) 241.
- 16 - M. E. Gersh e R. B. Bernstein, J. Chem. Phys., 55(1971) 4661; 56 (1972) 6131.
- 17 - A. M. C. Moutinho, J. A. Aten e J. Los, Chem. Phys., 5 (1974) 84.
- 18 - M. M. Hubers, A.W. Kleyn e J. Los, Chem. Phys., 17(1976) 303.
- 19 - A. G. Ureña e M. Menzinger, Chem. Phys., 99 (1985) 437.
- 20 - A.M.C. Moutinho, M.J.P.Maneira, A.J.F. Praxedes e R.F.M. Lobo, Rev. Port. Quím., 29 (1987) 97.
- 21 - C. W. A. Evers, Chem. Phys., 21 (1977) 355.
- 22 - T. F. George, J. Phys. Chem., 86(1982) 10.
- 23 - H. J. Foth, J. C. Polanyi e H. H. Telle, J. Phys. Chem., 86(1982) 5027.
- 24 - R. B. Bernstein, *Atom-Molecule Collision Theory*, Plenum Press (1979).
- 25 - K. T. Gillen e A. P. Hickman, Chem. Phys., 53 (1980) 383.
- 26 - K.T. Gillen, T. D. Guily e D. C. Lorents, Chem. Phys. Lett., 57 (1978) 192.
- 27 - A. P. Hickman e K. T. Gillen, J. Chem. Phys. 73 (1980) 3672.
- 28 - M. S. Child, *Molecular Collision Theory*, Academic Press (1974).
- 29 - C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, North Holland (1975).

- 30 - E. E. Nikitin, J. Quant. Spect. Rad. Trans., 5 (1965) 436.
- 31 - M. R. Faist, P. R. Johnson e R. D. Levine, Chem. Phys. Lett., 32(1975) 1.
- 32 - H. Goldstein, *Classical Mechanics*, Addison-Wesley (1953).
- 33 - E. C. G. Stueckelberg, Helv. Phys. Acta , 5 (1932) 46.
- 34 - A. M. C. Moutinho, Portugal. Physica, 15 (1984) 157.
- 35 - R. E. Olson, F. T. Smith e E. Bauer, Appl. Opt. 10(1971) 1848.
- 36 - A. P. M. Baede, Adv. Chem. Phys. 30 (1975) 463.
- 37 - R. F. M. Lobo, *Aspectos da Física de Colisões Relacionados com a Formação de Pares de Iões em Sistemas Moleculares Neutros*, Prova de Capacidade Científica apresentada à U. N. L. (1985).
- 38 - G.A. L. Delvigne e J. Los, Physica 67 (1973) 166.
- 39 - A. M. C. Moutinho, J. Aten e J. Los, Physica 53 (1971) 471.
- 40 - C. E. Young, R. J. Beuhler e S. Wexler, J. Chem. Phys., 61 (1974) 174.
- 41 - M. J. P. Maneira, R. F. M. Lobo e A. M. C. Moutinho, Portugal. Physica, 75 (1986) 17.
- 42 - K. J. Bohm e R. Ahlrichs, J. Chem. Phys., 77(1982) 2028.
- 43 - J. Baudon, J. Phys. B, 6 (1973) 850.
- 44 - R. F. M. Lobo, *Sistemas Estudados em Colisões de Ionização e de Formação de Pares de Iões entre Atomo Neutro- Molécula Neutra no Estado Fundamental*, Publicação interna do CFMUL (1984).
- 45 - R. Duren, J. Phys. B, 6 (1973) 1801.
- 46 - G. G. Balint- Kurti, Mol. Phys., 25 (1973) 393.
- 47 - E. A. Gislason e J. G. Sachs, J. Chem. Phys., 62(1975) 2678.
- 48 - M. H. Alexander, J. Chem. Phys., 69 (1978) 3502.
- 49 - U. C. Klomp e J. Los, Chem. Phys., 71 (1982) 443.
- 50 - G. M. Kendall e R. Grice, Mol. Phys., 24 (1972) 1373.
- 51 - E. A. Gislason, A. W. Kleyn e J. Los, Chem. Phys., 59 (1981) 91.
- 52 - L. G. Christophorou, D. L. McCorkle e A. A. Christodoulides, *Electron-Molecule Interactions and their Applications*, ed. L. G. Christophorou, vol. 1 (1984) 477.
- 53 - A. M. C. Moutinho, IV EPS Summer School on Chem. Phys., Murcia (1989) 12.
- 54 - A. W. Kleyn, V. N. Khromov e J. Los, Chem. Phys., 34 (1978) 55.
- 55 - J. C. Tully e R. K. Preston, J. Chem. Phys., 55 (1971) 562.
- 56 - C. W. Evers, A. E. de Vries e J. Los, Chem. Phys. 52 (1970) 5851.
- 57 - M. G. M. Vervaat, *Tese de doutoramento* , Amesterdão (1984).
- 58 - E. A. Gislason, J. Chem. Phys., 58 (1973) 3702.
- 59 - A. W. Kleyn, V. N. Khromov e J. Los, J. Chem. Phys., 72 (1980) 5282.

- 60 - A. W. Kleyn, E. A. Gislason e J. Los, *Chem. Phys.*, 60 (1981) 11.
- 61 - M. J. P. Maneira, *Tese de Doutoramento*, Lisboa (1984).
- 62 - K. Lacmann, M. J. P. Maneira, A. M. C. Moutinho e U. Weigmann, *J. Chem. Phys.*, 78 (1983) 1767.
- 63 - A. A. Zembekov, *Chem. Phys. Lett.*, 11 (1971) 415.
- 64 - M. Lipeles, *J. Chem. Phys.*, 1 (1969) 1252.
- 65 - J. A. Aten e J. Los, *Chem. Phys.*, 25 (1977) 47.
- 66 - U. C. Klomp, M. R. Spalburg e J. Los, *Chem. Phys.*, 52 (1982) 65.
- 67 - L. Landau e E. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, 3ª ed. Pergamon(1977).
- 68 - A. W. Kleyn, M. M. Hubers e J. Los, publicação interna da FOM (1981)
- 69 - V. Kempter, *Adv. Chem. Phys.*, 30 (1975) 417.
- 70 - D. J. Auerbach , M. M. Hubers e A. P. M. Baede, *Chem. Phys.* 2 (1973) 107.
- 71 - M. A. D. Fluendy e R. E. Ryall, *Mol. Phys.*, 56 (1985) 1201.
- 72 - G. Herzberg e H. C. Longuet- Higgins, *Disc. Far. Soc.* 35 (1963) 77.
- 73 - E. Teller, *J. Phys. Chem.*, 41 (1937) 109.
- 74 - J. Los e T. R. Govers, *Collision - Induced Dissociation of Diatomic Ions*, em: *Collision Spectroscopy*, ed. R. R. Cooks, Plenum Press (1978).
- 75 - R. D. Levine e R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics*, Oxford (1984)
- 76 - W. Forst, *Theory of Unimolecular Reactions*, Academic Press, New York (1973).
- 77 - G. N. A. Veen, T. Baller e A. E. de Vries, *Chem. Phys.*, 97(1985) 179.
- 78 - S. Kornig, J. H. M. Beijersbergen e J. Los, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 611.
- 79 - J. L. Franklin, *Gas Phase Ion Chemistry*, ed. M. T. Bowers, Academic Press, New York, vol I (1979) 273.
- 80 - S. Kornig, J. H. M. Beijersbergen, W. Van der Zande e J. Los, *J. Int. Mass Spectr. Ion Proc.*, 93 (1989) 50.
- 81 - I. Letokhov, *Chem. Phys.*, 139 (1989) 229.
- 82 - I. Letokhov, *Chem. Phys.*, 107 (1986) 429.
- 83 - M. Ashfold e J. Baggott, *Molecular Photodissociation Dynamics* (1987).
- 84 - D. Imre, J. L. Kinsey, A. Sinha e J. Krenos, *J. Chem. Phys.*, 88 (1984) 3956.
- 85 - C. W. Walter, B. G. Lindsay, K. A. Smith e F. B. Dunning, *Chem. Phys. Lett.*, 154 (1989) 409.
- 86 - J. D. Rynbrandt e B. S. Rabinovitch, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 2164.
- 87 - H. M. Rosenstock, J. T. Larkins e J. A. Walker, *Int. J. Mass Spect. and Ion Phys.*, 11 (1973) 309.
- 88 - T. Baer, G. D. Willett, D. Smith e J. S. Phillips, *J. Chem. Phys.*, 70 (1979) 4076.

- 89 - E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, John Wiley (1961).
- 90 - M. S. Child e L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.*, 57 (1984) 1.
- 91 - M. Quack, *Chem. Phys.*, 139 (1989) 31.
- 92 - T. Uzer e J. Hynes, *Chem. Phys.*, 139 (1989) 169.
- 93 - R. P. Feynman, *Lectures on Physics*, Addison-Wesley, vol. III (1965).
- 94 - G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916) 762.
- 95 - H. Thompson, *J. Chem. Phys.*, 85 (1986) 1848.
- 96 - G. Re, D. Hofman e J. Ladik, *Chem. Phys.*, 139 (1989) 265.
- 97 - E. W. Rothe, S. Y. Tang e G. P. Reck, *Chem. Phys. Lett.*, 26 (1974) 434.
- 98 - P. W. Harland, H. S. Carman, J. L. F. Phillips e P. R. Brooks, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 1089.
- 99 - P. R. Brooks e E. M. Jones, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 3449.
- 100 - S. R. Gandhi e R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 88 (1988) 1472.
- 101 - H. S. Carman, P. W. Harland e P. R. Brooks, *J. Phys. Chem.* , 90 (1986) 944.
- 102 - J. C. Polanyi, *Faraday Disc. Chem. Soc.* 55 (1973) 389.
- 103 - P. R. Brooks, *Faraday Disc. , Chem. Soc.* , 55 (1973) 299.
- 104 - P. Kuntz, *Adv. Chem. Phys.*, vol 30 (1975) 507.
- 105 - G. N. A. Van Veen, T. Baller, A. E. de Vries e M. Shapiro, *Chem. Phys.* 93 (1985) 277.
- 106 - E. Bauer, E. R. Fisher e F. R. Gilmore, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 4173.
- 107 - J. A. Aten, C. W. Evers, A. E. de Vries e J. Los, *Chem. Phys.*, 23 (1977) 125.
- 108 - A. W. Kleyn, V. N. Khromov e J. Los, *Chem. Phys.* 52 (1980) 65.
- 109 - K. P. Huber e G. Herzberg em: *Molecular Spectra and Molecular Structure - Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, NJ (1979).
- 110 - T. Mochizuki e K. Lacmann, *J. Chem. Phys.*, 65 (1976) 3257.
- 111 - J. A. Aten e J. Los, *J. Phys. E: Sci. Instr.*, 8 (1973) 408.
- 112 - M. J. P. Maneira, A. J. F. Praxedes e A. M. C. Moutinho, em *Rarefied Gas Dynamics*, ed. Belotserkovski et al., Plenum ,vol. 2 (1985) 725.
- 113 - J. B. Hasted, *Physics of Atomic Collisions*, London Butterworths (1972).
- 114 - N. B. Vargaftik, *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases* 2nd Edition , John Wiley, New York.
- 115 - N. F. Ramsey, *Molecular Beams*, Oxford University Press, London (1963).
- 116 - M. M. Hubers, *Tese de doutoramento*, Universidade de Amesterdão (1976)
- 117 - A. M. C. Moutinho, *Tese de doutoramento*, Universidade de Leiden (1971).
- 118 - E. G. Overbosch, *Tese de doutoramento*, Universidade de Amesterdão (1980).

- 119 - S. Takagi, Jap. J. Appl. Phys., 22 (1983) 1453.
- 120 - N. R. Reagan, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 2389.
- 121 - R. Seedorf, submitted to publication.
- 122 - B. Auschwitz, *Elektronentransferstöße mit angeregten Natriumatomen*, Berlim (1984).
- 123 - JANAF, *Thermochemical Tables* ,3rd. ed. edited by M. Chase, National Bureau of Standards (1986).
- 124 - M. Hollstein e H. Pauly, Z. Phys., 196 (1966) 353.
- 125 - S. Kita, H. Hubner, W. Kracht e R. Duren, Rev. Sci. Instr. 52 (1981) 684.
- 126 - I. Langmuir, Phys. Rev., 2 (1913) 450.
- 127 - C. Kuyatt e J. Simpson, Rev. Scient. Inst., 38 (1967) 103.
- 128 - E. M. Purcell, Phys. Rev., 54 (1938) 818.
- 129 - F. T. Smith, Phys. Rev., 161 (1967) 31.
- 130 - N. Andersen, K. Bahr e J. Olsen, J. Phys. B, 12 (1979) 2529.
- 131 - B. Fastrup, Meth. Exp. Phys., Academic Press, 17 (1980) 149.
- 132 - R. K. B. Helbing, J. Chem. Phys., 48 (1968) 472; 50 (1969) 4123.
- 133 - F. T. Smith, Phys. Rev., 150 (1966) 79.
- 134 - J. Los em: *The Physics of Electronic and Atomic Collisions*, X ICPEAC, Paris, Invited Lectures, ed. G. Wafel, North Holland, Amsterdam (1977) 617.
- 135 - W. E. Wenworth, R. S. Becker e R. Tung, J. Phys. Chem., 71 (1967) 1652.
- 136 - W. E. Wentworth, R. George e H. Keith, J. Chem. Phys., 51 (1969) 1791.
- 137 - R. R. Herm e D. R. Herschbach, J. Chem. Phys., 52 (1970) 5783.
- 138 - C. M. Sholeen e R. R. Herm, J. Chem. Phys., 65 (1976) 5398.
- 139 - P. E. Schoen, M. J. Marrone, J. M. Schnur e L. S. Goldberg, Chem. Phys. Lett., 90 (1982) 72.
- 140 - L. J. Butler, D. Krajnovich, Y. T. Lee, G. Ondrey e R. Bersohn, J. Chem. Phys., 79 (1983) 1708.
- 141 - M. A. D. Fluendy e S. Lunt, Mol. Phys., 49 (1983) 1007.
- 142 - R. N. Compton, P. W. Reinhardt e C. D. Cooper, J. Chem. Phys., 68 (1978) 4360.
- 143 - E. Herbst, T. A. Patterson e W. C. Lineberger, J. Chem. Phys., 61 (1974) 1300.
- 144 - V. I. Vedeneyev, L. V. Gurvich, V. N. Kondratyev, V. A. Medvedev e Ye. L. Frankevich, *Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities*, London, Edward Arnold Ltd.(1966).
- 145 - A. M. C. Moutinho, A. W. Kleyn e J. Los, Chem. Phys., Lett., 61 (1979) 249.
- 146 - R. Schon e G. Szwarc, Ann. Rev. Phys., Chem., 8 (1957) 439.

- 147 - H. Dispert e K. Lacmann, *Int. J. Mass Spect. Ion Phys.*, 28 (1978) 49.
- 148 - T. Cottrell, *The Strenghts of Chemical Bonds*, Butterworths Scientific (1958) p.109.
- 149 - G. H. Wagniere, *Theoretical Aspects of the C - NO and C - NO₂ Bonds*, e C. N. R. Rao, *Spectroscopy of the Nitro Group*, em: *Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups*, edited by H. Feuer, Interscience, New York, Part I (1969).
- 150 - M. M. Hubers e J. Los, *Chem. Phys.*, 10 (1975) 235.
- 151 - A. Baede e J. Los, *Physica*, 52 (1971) 422.
- 152 - R. F. M. Lobo e A. M. C. Moutinho, *Chem. Phys.*, 151 (1991) 95.
- 153 - S. Y. Tang, E. W. Rothe e G. P. Reck, *Int. J. Mass Spect. Ion. Phys.*, 14 (1974) 79.
- 154 - M. Kimura e K. Lacmann, *Chem. Phys. Lett.*, 70 (1980) 41.
- 155 - W. G. Trawick e W. H. Eberhardt, *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 1462.
- 156 - M. Kimura e K. Lacmann, *J. Chem. Phys.*, 69 (1978) 4938.
- 157 - A. Cox e S. Warning, *J. Chem. Soc. Far. Trans. II*, 68 (1972) 1060.
- 158 - G. Pfeiffer e L. Allen, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 190.
- 159 - R. Weston e T. Brodasky, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 683.
- 160 - S. Nalley, R. Compton, H. Schweinler e V. Andersen, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 4125.
- 161 - J. P. Gilman, T. Hsieh e G. G. Meisels, *J. Chem. Phys.*, 78 (1983) 174.
- 162 - M. Kimura e K. Lacmann, *Chem. Phys. Lett.*, 51 (1977) 585.
- 163 - S. J. Riley e D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 27.
- 164 - D. R. Herschbach, G. H. Kwei e J. A. Norris, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1842.
- 165 - E. E. B. Cowan, M. A. D. Fluendy, A. M. C. Moutinho e A. J. F. Praxedes, *Mol. Phys.*, 52 (1984) 1125.
- 166 - R. F. M. Lobo, A. M. C. Moutinho, K. Lacmann e J. Los (aceite para publicação no *J. Chem. Phys.*)
- 167 - J. C. Steelhammer e W. E. Wentworth, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 1802.
- 168 - L. G. Christoforou, *Adv. in Electronics and Elect. Phys.*, 46 (1978) 55.
- 169 - R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1397.
- 170 - I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Allyn & Bacon (1974)
- 171 - V. Minkine, B. Simkine e R. Miniaev, *Théorie de la Structure Moléculaire*, ed. MIR, Moscovo (1979).
- 172 - Y. K. Syrkin e M. E. Dyatkina, *Structure of Molecules and the Chemical Bond*, Dover (1964).
- 173 - K. Fukuda e R. Mclver, *J. Chem. Phys.*, 77 (1982) 4942.
- 174 - J. H. Ammeter, H. B. Burgi, J. C. Thibeault e R. Hoffmann, *J. Am. Chem.*

- Soc. 100 (1978) 3686.
- 175 - R. F. M. Lobo, A. M. C. Moutinho, M. J. Calhorda e J. Los (submetido para publicação no J. Phys. Chem.)
 - 176 - H. M. Rosenstock e R. Stockbauer, J. Chem. Phys., 71 (1979) 3708.
 - 177 - D. McMillen e D. Golden, Ann. Rev. Phys. Chem., 33 (1982) 493.
 - 178 - J. C. Brenot, J. P. Gauyacq, V. Sidis, M. Barat e E. Pollack, Phys. Rev., A 11 (1975) 1245.
 - 179 - B. Bottger, D. Ghoneim e H. Neuert, *11th Rarefied Gas Dynamics*, Plenum New York, vol II (1976) p. 1087.
 - 180 - R. S. Mulliken, Phys. Rev., 32 (1928) 186.
 - 181 - M. Barat e W. Lichten, Phys. Rev., A 6 (1972) 211.
 - 182 - C. Courbin, P. Wahnnon e M. Barat, J. Phys., B, 12 (1974) 3047.
 - 183 - P. Kuik, A. W. Baerveldt, H. A. Dijkerman e H. G. M. Heiderman, ECA Proceedings 13 C Part II (1989) 496.
 - 184 - R. K. Parks, A. Wagner e S. Wexler, J. Chem. Phys., 56 (1973) 5502.
 - 185 - M. A. D. Fluendy, K. P. Lawley, C. Sholeen e e D. Sutton, Mol. Phys., 42 (1981) 1.
 - 186 - M. R. Spalburg, Tese de doutoramento, Universidade de Amesterdão (1981).
 - 187 - V. C. Klomp, Tese de doutoramento, Universidade de Amesterdão (1985).
 - 188 - S. J. Buckman, P. Hammond, F. H. Read e G. C. King, J. Phys. B 16(1983) 4039.
 - 189 - L. Sanche e G. J. Schulze, Phys. Rev., A 5 (1972) 1672.
 - 190 - H. Massey, *Negative Ions*, Cambridge University Press (1976).
 - 191 - A. J. F. Praxedes e A. M. C. Moutinho, II ECAMP ECA Proceedings (1985) 54.
 - 192 - S. Wexler, *Berichte der Bunsen - Gesellschaft*, 8 (1973) 606.
 - 193 - B. G. Brunetti, M. A. D. Fluendy e R. E. Ryall, Mol. Phys., 53 (1984) 1029.
 - 194 - R. Bombach, J. Dannacher, J. P. Stadelmann, J. Vogt, L. R. Thorne e J. L. Beauchamp, Chem. Phys., 66 (1982) 403.
 - 195 - *Eight Peak Index of Mass Spectrometry*, AWRE, Aldermoston (1974).
 - 196 - G. W. Black, M. A. D. Fluendy e D. Sutton, Chem. Phys. Lett., 69 (1979) 260.
 - 197 - G. W. Black, E. E. Campbell e M. A. D. Fuendy, Mol. Phys., 59 (1986) 869.
 - 198 - A. Hasegawa e F. Williams, Chem. Phys. Lett., 46 (1977) 66.
 - 199 - G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand, vol. 3 (1966).
 - 200 - P. McNamee, K. Lacmann e D. R. Herschbach, Faraday Disc. Chem. Soc., 55 (1973) 318.

- 201 - K. Leiter, K. Stephan, E. Mark, T. D. Mark, *Plasm. Chem. & Plasm. Proc.* 4 (1984) 235.
- 202 - J. Bews e C. Glidewell, *J. Mol. Struct.*, 71 (1981) 287.
- 203 - A. Werner, B. Tsai e T. Baer, *J. Chem. Phys.*, 60 (1974) 368.
- 204 - H. Siddiqui, Tese de Doutorado, Pittsburgh (1985).
- 205 - A. Cornou e R. Massott, *Compilation of Mass Spectral Data*, 2nd ed., Heyden (1975).
- 206 - G. J. Schulz, *Rev. Mod. Phys.*, 45 (1973) 423.
- 207 - H. Hotop e W. Lineberger, *J. Chem. Phys. Ref. Data.*, 4 (1975) 539.
- 208 - A. Wells e E. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 9 (1941) 314.
- 209 - S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2nd ed., Wiley, New York (1976).
- 210 - B. A. Thrush e J. J. Zwolenik, *Trans. Faraday. Soc.*, 59 (1968) 582.